

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2006年2月16日 (16.02.2006)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2006/016621 A1(51) 国際特許分類:
9/00, B22D 1/00, 21/00, 27/20

C22C 9/04,

(74) 代理人: 三木 久巳 (MIKI, Hisami); 〒5410056 大阪府
大阪市中央区久太郎町2丁目3番8号 ハイム船場
303号 Osaka (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2005/014687

(22) 国際出願日: 2005年8月10日 (10.08.2005)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2004-233952 2004年8月10日 (10.08.2004) JP(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三
宝伸銅工業株式会社 (SANBO SHINDO KOGYO
KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒5900906 大阪府堺
市三宝町8丁374番地 Osaka (JP).

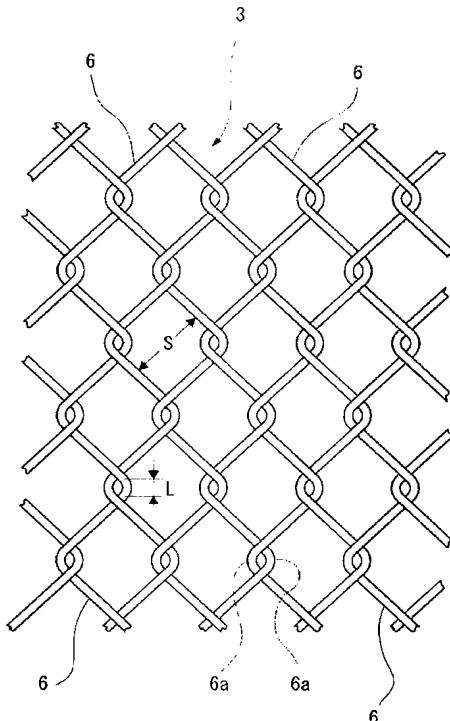
(72) 発明者: および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 大石 恵一郎
(OISHI, Keiichiro) [JP/JP]; 〒5810032 大阪府八尾市弓
削町1丁目108番地 Osaka (JP).(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護
が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG,
BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,
DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR,
HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK,
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,
MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU,
SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT,
TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可
能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD,
SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY,
KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG,
CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE,
IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),

[続葉有]

(54) Title: STRUCTURE FOR USE IN SEAWATER, WIRE-SHAPED OR ROD-SHAPED COPPER ALLOY MATERIAL FOR
CONSTITUTING THE SAME, AND PROCESS FOR PRODUCTION THEREOF

(54) 発明の名称: 海水用構造物並びにこれを構成する線状若しくは棒状の銅合金材及びその製造方法

(57) Abstract: Fish aquaculture net (3) has a lozenge-shaped wire mesh
structure comprising a multiplicity of wire-shaped materials (6) each cor-
rugated and arranged in parallel relationship wherein any adjacent wire-
shaped materials (6) are entangled with each other at bent portions (6a)
thereof. The wire-shaped materials (6) consist of a copper alloy material
having an alloy composition comprising 62 to 91 mass% of Cu, 0.01 to 4
mass% of Sn and the balance of Zn wherein the Cu content [Cu] mass%
and the Sn content [Sn] mass% satisfy the relationship $62 \leq [\text{Cu}] - 0.5[\text{Sn}] \leq 90$, which copper alloy material has a phase structure the total content
of α -phase, γ -phase and δ -phase is in the range of 95 to 100% in terms
of area ratio.(57) 要約: 魚類用養殖網3は、多数本の線材6が波形をなして並
列しており且つ隣接する線材6同士がそれらの屈曲部6aにおい
て交絡する菱形金網構造をなすものである。線材6は、Cu:
62~91mass%と、Sn: 0.01~4mass%と、
Zn: 残部とからなり且つCuの含有量[Cu]mass%と
Snの含有量[Sn]mass%との間に $62 \leq [\text{Cu}] - 0.5[\text{Sn}] \leq 90$
が成立する合金組成をなし、 α 相、 γ 相及び
 δ 相の合計含有量が面積率で95~100%である相組織をな
す銅合金材である。



OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

海水用構造物並びにこれを構成する線状若しくは棒状の銅合金材及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、魚類用の養殖網、発電設備若しくは淡水化設備等の海水取水口又は船舶用エンジンの海水ストレーナ等、海水に浸漬又は接触する状態で使用される海水用網状構造物と、その構成材として使用される線状又は棒状の銅合金材と、この銅合金材を製造する方法に関するものである。

背景技術

[0002] 例えば、マグロ、ハマチ、フグ等の魚類を養殖するために使用する養殖網としては、一般に、鉄製のものやナイロン、ポリプロピレン、ポリエチレン等の化学繊維製のもの（例えば、特許文献1参照）が使用されている。

[0003] しかし、かかる鉄製の養殖網（以下「鉄網」という）や化学繊維製の養殖網（以下「化繊網」という）では、フジツボ等の貝類、藻類等の海洋生物が付着し易いため、かかる付着海洋生物により網目が塞がれて潮通しが悪くなる。その結果、養殖海水域への酸素や水中栄養物の補給が不足する等により、養殖魚が食欲不振に陥り、養殖魚の生産性低下や体力低下を招き、病原菌等からの抵抗力の低下に伴い養殖歩留りが低下する。さらに、えら虫、はだ虫等の寄生虫が繁殖し易くなる。また、網に体を擦り付ける習性のあるマグロ等の回遊魚にとっては、かかる習性行動が網に付着した貝類等により妨げられることになり、養殖魚の生育に悪影響（ストレスや発病による成長不良等）を及ぼす虞れがあった。したがって、網に付着した海洋生物や養殖魚の寄生虫等の除去作業を頻繁に行なう必要があるが、かかる作業は作業者に過酷な労働負担を強いることになり、また作業コストも極めて高い。

[0004] また、鉄網では、その構成材たる鉄が耐海水腐蝕性に乏しいため、比較的短期間において、構成線材の腐蝕による網破れが生じ易い。一箇所でも網が破れると、そこから養殖魚が逃散して大損害となるため、定期的に鉄網を交換する必要がある。このため、現状では、鉄網は2年前後（場合によっては1年程度）で交換しているのが普

通であり、網寿命が頗る短い。化繊網では、鉄網以上に貝類、藻類等の海洋生物が付着し易く、鉄網と同等以上の頻度で付着海洋生物の除去作業を強いられることになる。また、化繊網は、海水により腐蝕されることはないが、本来的にせん断強度に劣るため、場合によっては、耐用年数が鉄網より短く、更に短期間での交換を余儀なくされることがある。このような網交換時には養殖魚の移替えが必要となるため、網交換作業に要する労力、コスト負担が大きいことは勿論、移替えにより養殖魚に与える悪影響(ストレス等)も極めて大きい。さらに、化繊網では、定期的に防汚剤を塗布する必要があるが、これに要する労働負担やコスト負担が大きく、廃棄防汚剤の処理に要するコストも無視できない。

[0005] そこで、従来からも、このような問題のある鉄網や化繊網に代えて、銅合金製の線材により編組された養殖網(以下「銅網」という)を使用することが提案されている(例えば、特許文献2参照)。かかる銅網では、線材から溶出するCuイオンの作用により、フジツボ等の海洋生物の付着が防止される(以下、かかる性質を「防汚性」という)と共に、養殖海水域が滅菌、殺菌されることになる。したがって、付着生物等の除去作業を行なう必要がなく、これに伴う労力、コストの削減を図りうると共に、養殖魚に与える悪影響も排除することができる。しかも、養殖海水域が滅菌、殺菌されることにより、養殖魚の発病や寄生虫による悪影響等を可及的に防止できることも相俟って、養殖魚の健全な成長並びに成長速度の向上を図ることができる。

[0006] 特許文献1:特開平10-337132号公報

特許文献2:特開平11-140677号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0007] ところで、養殖網はそれが海面下に吊支されるものである以上、線材の機械的強度が不足すると、その自重によって線材が破断されることになる。また、養殖網は波、風によって常時揺動されるため、また上記した回遊魚の習性行動によって、線材同士が強く接触して(擦れて)摩耗することになる。また、養殖網には波が繰り返し衝突するため、その衝撃による浸蝕作用によって線材が痩せ細る(いわゆる潰蝕現象である)ことになる。また、海水は金属腐蝕性を有するため、海水との接触により線材が腐蝕

(以下、かかる腐蝕を「海水腐蝕」という)されることになる。網の喫水部では、酸素濃淡電池等の電気化学的な作用により、かかる海水腐蝕が一層加速される。したがって、機械的強度、耐摩耗性、耐潰蝕性、耐海水腐蝕性の一つでも不足している線材で構成された養殖網は、その耐用年数が不十分となる。

- [0008] しかし、銅網の構成材として従来からも種々の組成のものが提案されているものの、公知の銅合金には、養殖用網に必要とされる程度以上の機械的強度、耐摩耗性、耐潰蝕性、耐海水腐蝕性をすべて備えたものは存在していない。例えば、純Cu系の銅合金では強度、耐摩耗性、耐潰蝕性の面で、Cu-Zn系の銅合金では耐摩耗性、耐潰蝕性(耐エロージョン・コロージョン性)、耐脱亜鉛腐蝕性を含む耐海水腐蝕性の面で、またCu-Ni系の銅合金では耐摩耗性、耐潰蝕性(及び材料コスト)の面で、夫々問題がある。因に、本発明者が実験により確認したところでは、公知の銅合金を使用して製作した養殖網では、その耐用年数が鉄網と同等ないしそれ以下である。例えば、耐海水性に優れた銅合金であるネーパル黄銅(JIS C4621, CDA C46400, C46500等)を使用したものでも、鉄網と同等の耐用年数を確保できるにすぎない(耐用年数は精々2年程度にすぎない)。したがって、銅合金製の養殖網は、材料コスト上、鉄製や化学繊維製のものに比して高価なものであるから、上記した防汚性、殺菌・滅菌性による優位性を考慮しても、この程度の耐用年数では到底採算がとれない。このため、銅網は、防汚性、殺菌・滅菌性を有する点で、鉄網や化繊網に比して極めて優れた養殖上の利点を有するものでありながら、耐用年数を含めたトータル的なコスト面から未だ実用化されていないのが実情である。

- [0009] 本発明は、銅網本来の特性を損なうことなく耐海水性を含む耐久性を大幅に向上させることができる魚類用養殖網等の海水用網状構造物及びその構成材として好適に使用される線状又は棒状のCu-Zn-Sn系銅合金材を提供することを目的とするものである。

課題を解決するための手段

- [0010] 本発明は、第1に、海水に浸漬又は接触する魚類用養殖網等の海水用網状構造物を構成するための線状又は棒状のCu-Zn-Sn系銅合金材であって、次のような第1～第6銅合金材を提案する。

- [0011] すなわち、第1銅合金材は、Cu:62~91mass% (好ましくは63~82mass%、より好ましくは64~77mass%)と、Sn:0.01~4mass% (好ましくは0.1~3mass%、より好ましくは0.6~3mass%、最適には0.8~2.5mass%)と、Zn:残部とからなり且つCuの含有量[Cu]mass%とSnの含有量[Sn]mass%とから導かれる含有量式 $Y1 = [Cu] - 0.5[Sn]$ の値が $Y1 = 62 \sim 90$ (好ましくは $Y1 = 62.5 \sim 81$ 、より好ましくは $Y1 = 63 \sim 76$ 、最適には $Y1 = 64 \sim 74$)となる合金組成をなし、 α 相、 γ 相及び δ 相の合計含有量が面積率で95~100% (好ましくは98~100%、より好ましくは99.5~100%)である相組織をなすCu-Zn-Sn系銅合金からなる。
- [0012] 第2銅合金材は、第1銅合金材の構成元素にAs、Sb、Mg及びPから選択された1種以上の元素X1を加えた合金組成をなすもので、Cu:62~91mass% (好ましくは63~82mass%、より好ましくは64~77mass%)と、Sn:0.01~4mass% (好ましくは0.1~3mass%、より好ましくは0.6~3mass%、最適には0.8~2.5mass%)と、As:0.02~0.25mass% (好ましくは0.03~0.12mass%)、Sb:0.02~0.25mass% (好ましくは0.03~0.12mass%)、Mg:0.001~0.2mass% (好ましくは0.002~0.15mass%、より好ましくは0.005~0.1mass%)及びP:0.01~0.25mass% (好ましくは0.02~0.18mass%、より好ましくは0.025~0.15mass%、最適には0.035~0.12mass%)から選択された1種以上の元素X1と、Zn:残部とからなり且つCuの含有量[Cu]mass%とSnの含有量[Sn]mass%とPの含有量[P]mass%とX1 (Pを除く)の合計含有量[X1]mass%とから導かれる含有量式 $Y2 = [Cu] - 0.5[Sn] - 3[P] - 0.5[X1]$ の値が $Y2 = 62 \sim 90$ (好ましくは $Y2 = 62.5 \sim 81$ 、より好ましくは $Y2 = 63 \sim 76$ 、最適には $Y2 = 64 \sim 74$)となる合金組成をなし、 α 相、 γ 相及び δ 相の合計含有量が面積率で95~100% (好ましくは98~100%、より好ましくは99.5~100%)である相組織をなすものである。
- [0013] 第3銅合金材は、第1銅合金材の構成元素にAl、Mn、Si及びNiから選択された1種以上の元素X2を加えた合金組成をなすもので、Cu:62~91mass% (好ましくは63~82mass%、より好ましくは64~77mass%)と、Sn:0.01~4mass% (好ましくは0.1~3mass%、より好ましくは0.6~3mass%、最適には0.8~2.5mass%)と、Al:0.02~1.5mass% (好ましくは0.05~1.2mass%、より好ましくは0.1~1

mass%)、Mn:0.05~1.5mass%(好ましくは0.2~1mass%)、Si:0.02~1.9mass%(好ましくは0.1~1mass%)及びNi:0.005~0.5mass%(好ましくは0.005~0.1mass%)から選択された1種以上の元素X2と、Zn:残部とからなり且つCuの含有量[Cu]mass%とSnの含有量[Sn]mass%とAlの含有量[Al]mass%とMnの含有量[Mn]mass%とSiの含有量[Si]mass%とNiの含有量[Ni]mass%とから導かれる含有量式 $Y3=[Cu]-0.5[Sn]-3.5[Si]-1.8[Al]+[Mn]+[Ni]$ の値が $Y3=62\sim90$ (好ましくは $Y3=62.5\sim81$ 、より好ましくは $Y3=63\sim76$ 、最適には $Y3=64\sim74$)となる合金組成をなし、 α 相、 γ 相及び δ 相の合計含有量が面積率で95~100%(好ましくは98~100%、より好ましくは99.5~100%)である相組織をなすものである。

- [0014] 第4銅合金材は、第1銅合金材の構成元素に前記元素X1及びX2を加えた合金組成をなすもので、Cu:62~91mass%(好ましくは63~82mass%、より好ましくは64~77mass%)と、Sn:0.01~4mass%(好ましくは0.1~3mass%、より好ましくは0.6~3mass%、最適には0.8~2.5mass%)と、As:0.02~0.25mass%(好ましくは0.03~0.12mass%)、Sb:0.02~0.25mass%(好ましくは0.03~0.12mass%)、Mg:0.001~0.2mass%(好ましくは0.002~0.15mass%、より好ましくは0.005~0.1mass%)及びP:0.01~0.25mass%(好ましくは0.02~0.18mass%、より好ましくは0.025~0.15mass%、最適には0.035~0.12mass%)から選択された1種以上の元素X1と、Al:0.02~1.5mass%(好ましくは0.05~1.2mass%、より好ましくは0.1~1mass%)、Mn:0.05~1.5mass%(好ましくは0.2~1mass%)、Si:0.02~1.9mass%(好ましくは0.1~1mass%)及びNi:0.005~0.5mass%(好ましくは0.005~0.1mass%)から選択された1種以上の元素X2と、Zn:残部とからなり且つCuの含有量[Cu]mass%とSnの含有量[Sn]mass%とPの含有量[P]mass%とX1(Pを除く)の合計含有量[X1]mass%とAlの含有量[Al]mass%とMnの含有量[Mn]mass%とSiの含有量[Si]mass%とNiの含有量[Ni]mass%とから導かれる含有量式 $Y4=[Cu]-0.5[Sn]-3[P]-0.5[X1]-3.5[Si]-1.8[Al]+[Mn]+[Ni]$ の値が $Y4=62\sim90$ (好ましくは $Y4=62.5\sim81$ 、より好ましくは $Y4=63\sim76$ 、最適には $Y4=64\sim74$)となる合金組

成をなし、 α 相、 γ 相及び δ 相の合計含有量が面積率で95～100%（好ましくは98～100%、より好ましくは99.5～100%）である相組織をなすものである。

[0015] なお、第1～第4銅合金材の相組織にあつては、 γ 相及び δ 相の合計含有量が面積率で0～10%（好ましくは0～5%、より好ましくは0～3%）となっていることが好ましい。

[0016] 第5銅合金材は、Cu:62～91mass%（好ましくは63～82mass%、より好ましくは64～77mass%）と、Sn:0.01～4mass%（好ましくは0.1～3mass%、より好ましくは0.6～3mass%、最適には0.8～2.5mass%）と、Zr:0.0008～0.045mass%（好ましくは0.002～0.029mass%、より好ましくは0.004～0.024mass%、最適には0.006～0.019mass%）と、P:0.01～0.25mass%（好ましくは0.02～0.18mass%、より好ましくは0.025～0.15mass%、最適には0.035～0.12mass%）と、Zn:残部とからなり且つCuの含有量[Cu]mass%とSnの含有量[Sn]mass%とPの含有量[P]mass%とから導かれる含有量式 $Y5=[Cu]-0.5[Sn]-3[P]$ の値が $Y5=62\sim90$ （好ましくは $Y5=62.5\sim81$ 、より好ましくは $Y5=63\sim76$ 、最適には $Y5=64\sim74$ ）となる合金組成をなし、 α 相、 γ 相及び δ 相の合計含有量が面積率で95～100%（好ましくは98～100%、より好ましくは99.5～100%）である相組織をなし、溶融固化時における平均結晶粒径が0.2mm以下（好ましくは0.1mm以下、最適には0.06mm以下）であるものである。なお、第5銅合金材並びに後述する第6～第8銅合金材における溶融固化時の平均結晶粒径とは、当該銅合金材を鑄造又は溶接により溶融固化させた後であつて変形加工（押出及び圧延等）や加熱処理が一切施されていない状態におけるマクロ組織及び／又はミクロ組織の結晶粒径の平均値を意味するものである。

[0017] 第6銅合金材は、第5銅合金材の構成元素にAs、Sb及びMgから選択された1種以上の元素X3を加えた合金組成をなすもので、Cu:62～91mass%（好ましくは63～82mass%、より好ましくは64～77mass%）と、Sn:0.01～4mass%（好ましくは0.1～3mass%、より好ましくは0.6～3mass%、最適には0.8～2.5mass%）と、Zr:0.0008～0.045mass%（好ましくは0.002～0.029mass%、より好ましくは0.004～0.024mass%、最適には0.006～0.019mass%）と、P:0.01～0.25

mass% (好ましくは0.02~0.18mass%、より好ましくは0.025~0.15mass%、最適には0.035~0.12mass%)と、As:0.02~0.25mass% (好ましくは0.03~0.12mass%)、Sb:0.02~0.25mass% (好ましくは0.03~0.12mass%)及びMg:0.001~0.2mass% (好ましくは0.002~0.15mass%、より好ましくは0.005~0.1mass%)から選択された1種以上の元素X3と、Zn:残部とからなり且つCuの含有量[Cu]mass%とSnの含有量[Sn]mass%とPの含有量[P]mass%とX3の合計含有量[X3]mass%とから導かれる含有量式 $Y6 = [Cu] - 0.5[Sn] - 3[P] - 0.5[X3]$ の値が $Y6 = 62 \sim 90$ (好ましくは $Y6 = 62.5 \sim 81$ 、より好ましくは $Y6 = 63 \sim 76$ 、最適には $Y6 = 64 \sim 74$)となる合金組成をなし、 α 相、 γ 相及び δ 相の合計含有量が面積率で95~100% (好ましくは98~100%、より好ましくは99.5~100%)である相組織をなし、溶融固化時における平均結晶粒径が0.2mm以下 (好ましくは0.1mm以下、最適には0.06mm以下)であるものである。

- [0018] 第7銅合金材は、第5銅合金材の構成元素にAl、Mn、Si及びNiから選択された1種以上の元素X4を加えた合金組成をなすもので、Cu:62~91mass% (好ましくは63~82mass%、より好ましくは64~77mass%)と、Sn:0.01~4mass% (好ましくは0.1~3mass%、より好ましくは0.6~3mass%、最適には0.8~2.5mass%)と、Zr:0.0008~0.045mass% (好ましくは0.002~0.029mass%、より好ましくは0.004~0.024mass%、最適には0.006~0.019mass%)と、P:0.01~0.25mass% (好ましくは0.02~0.18mass%、より好ましくは0.025~0.15mass%、最適には0.035~0.12mass%)と、Al:0.02~1.5mass% (好ましくは0.05~1.2mass%、より好ましくは0.1~1mass%)、Mn:0.05~1.5mass% (好ましくは0.2~1mass%)、Si:0.02~1.9mass% (好ましくは0.1~1mass%)及びNi:0.005~0.5mass% (好ましくは0.005~0.1mass%)から選択された1種以上の元素X4と、Zn:残部とからなり且つCuの含有量[Cu]mass%とSnの含有量[Sn]mass%とPの含有量[P]mass%とAlの含有量[Al]mass%とMnの含有量[Mn]mass%とSiの含有量[Si]mass%とNiの含有量[Ni]mass%とから導かれる含有量式 $Y7 = [Cu] - 0.5[Sn] - 3[P] - 3.5[Si] - 1.8[Al] + [Mn] + [Ni]$ の値が $Y7 = 62 \sim 90$ (好ましくは $Y7 = 62.5 \sim 81$ 、より好ましくは $Y7 = 63 \sim 76$ 、最適には $Y7$

=64~74)となる合金組成をなし、 α 相、 γ 相及び δ 相の合計含有量が面積率で95~100%(好ましくは98~100%、より好ましくは99.5~100%)である相組織をなし、溶融固化時における平均結晶粒径が0.2mm以下(好ましくは0.1mm以下、最適には0.06mm以下)であるものである。

[0019] 第8銅合金材は、第5銅合金材の構成元素に前記元素X3及びX4を加えた合金組成をなすもので、Cu:62~91mass%(好ましくは63~82mass%、より好ましくは64~77mass%)と、Sn:0.01~4mass%(好ましくは0.1~3mass%、より好ましくは0.6~3mass%、最適には0.8~2.5mass%)と、Zr:0.0008~0.045mass%(好ましくは0.002~0.029mass%、より好ましくは0.004~0.024mass%、最適には0.006~0.019mass%)と、P:0.01~0.25mass%(好ましくは0.02~0.18mass%、より好ましくは0.025~0.15mass%、最適には0.035~0.12mass%)と、As:0.02~0.25mass%(好ましくは0.03~0.12mass%)、Sb:0.02~0.25mass%(好ましくは0.03~0.12mass%)及びMg:0.001~0.2mass%(好ましくは0.002~0.15mass%、より好ましくは0.005~0.1mass%)から選択された1種以上の元素X3と、Al:0.02~1.5mass%(好ましくは0.05~1.2mass%、より好ましくは0.1~1mass%)、Mn:0.05~1.5mass%(好ましくは0.2~1mass%)、Si:0.02~1.9mass%(好ましくは0.1~1mass%)及びNi:0.005~0.5mass%(好ましくは0.005~0.1mass%)から選択された1種以上の元素X4と、Zn:残部とからなり且つCuの含有量[Cu]mass%とSnの含有量[Sn]mass%とPの含有量[P]mass%とX3の合計含有量[X3]mass%とAlの含有量[Al]mass%とMnの含有量[Mn]mass%とSiの含有量[Si]mass%とNiの含有量[Ni]mass%とから導かれる含有量式 $Y8 = [Cu] - 0.5[Sn] - 3[P] - 0.5[X3] - 3.5[Si] - 1.8[Al] + [Mn] + [Ni]$ の値が $Y8 = 62 \sim 90$ (好ましくは $Y8 = 62.5 \sim 81$ 、より好ましくは $Y8 = 63 \sim 76$ 、最適には $Y8 = 64 \sim 74$)となる合金組成をなし、 α 相、 γ 相及び δ 相の合計含有量が面積率で95~100%(好ましくは98~100%、より好ましくは99.5~100%)である相組織をなし、溶融固化時における平均結晶粒径が0.2mm以下(好ましくは0.1mm以下、最適には0.06mm以下)であるものである。

[0020] 第5~第8銅合金材は、夫々、第1~第4銅合金材の構成元素にZr及びPの微細

化元素を加添させることにより、溶融固化時における結晶粒を微細化して、第1～第4銅合金材が有する特性の更なる向上と高度の鑄造性の確保とを図ったものである。すなわち、第5～第8銅合金材は、Zr及びPの共添効果により、Zr及び／又はPを含有しない点を除いて第5～第8銅合金材と同等の合金組成をなす第1～第4銅合金材(当該第5～第8銅合金材と構成元素が同一であり且つその配合量(残部であるZnの配合量を除く)が同一又は略同一である第1～第4合金材であり、以下、第5～第8銅合金材との比較を行なう場合においては「被改質銅合金材」という)に比して、溶融固化時のマクロ組織又はミクロ組織における平均結晶粒径を1/4以下に微細化する(好ましくは1/10以下に微細化し、より好ましくは1/25以下に微細化する)ように改質されたものであり、かかる改質をより効果的に行なうためには、第5～第8銅合金材の合金組成にあつては、Snの含有量[Sn]mass%、Zrの含有量[Zr]mass%及びPの含有量[P]mass%相互の含有量比 $Z1=[P]/[Zr]$ 、 $Z2=[Sn]/[Zr]$ 及び $Z3=[Sn]/[P]$ が、夫々、 $Z1=0.5\sim150$ (好ましくは $Z1=0.8\sim50$ 、より好ましくは $Z1=1.5\sim15$ 、最適には $Z1=2.0\sim12$)、 $Z2=1\sim3000$ (好ましくは $Z2=15\sim1000$ 、より好ましくは $Z2=30\sim500$ 、最適には $Z2=40\sim300$)及び $Z3=0.2\sim250$ (好ましくは $Z3=3\sim160$ 、より好ましくは $Z3=5\sim90$ 、最適には $Z3=8\sim60$)となっていることが好ましく、また相組織にあつては、 γ 相及び δ 相の合計含有量が面積率で0～10%(好ましくは0～5%、より好ましくは0～3%)となっていることが好ましい。特に、 γ 相は、それが出現するか否かの境界状態にあることが最適であり、つまり γ 相の面積率が限りなく0%に近い生成状態にあることが最適である。なお、 β 相は生成させないことが最適であるが、生成するとしても面積率で5%以下に抑制すべきである。更に、第5～第8銅合金材は、溶融固化時においてデンドライト・ネットワークが分断された結晶形状をなすものであることが好ましく、特に、溶融固化時における結晶粒の二次元形態が円形又はこれに近い非円形をなしていることが好ましい。ところで、溶融固化時における結晶粒の微細化を図るためには、溶融固化時の冷却速度を考慮することも重要である。例えば、当該冷却速度が0.05℃/秒以下であると、デンドライトの成長が結晶核の生成を上回って、結晶核の生成がデンドライトの成長に飲み込まれてしまうことになり、効果的な結晶粒の微細化が期待でき

ない。したがって、上記したような微細な円形又はこれに近い形状の微細結晶粒を得るためには、溶融固化時の冷却速度をも考慮することが好ましく、一般には、当該冷却速度を $0.1^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ 以上(より好ましくは $0.3^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ 以上)としておくことが好ましい。なお、溶融固化時における結晶粒径、結晶構造ないし結晶粒の二次元形態とは、第5～第8銅合金材を鑄造又は溶接により溶融固化させた後であって押出や圧延等による変形加工や加熱処理が一切施されていない状態における結晶粒、結晶構造ないし結晶粒の二次元形態を意味する。

[0021] また、第5～第8銅合金材にあつては、不可避不純物を含有することが許容されるが、不可避不純物がFe及び／又はNiである場合(第7及び第8銅合金材においてNiを構成元素として含有する場合を除く)、それらの含有量が各々 $0.5\text{mass}\%$ を超えないことが好ましい。すなわち、これらの不純物の含有量が多いと、結晶粒の微細化に有用なZr及びPが、Fe又はNiによって消費され、結晶粒の微細化作用を阻害する不都合がある。そのため、不可避不純物としてFe及び／又はNiが含まれる場合、それらの含有量は各々 $0.5\text{mass}\%$ 以下(好ましくは $0.2\text{mass}\%$ 以下、より好ましくは $0.1\text{mass}\%$ 以下、最適には $0.05\text{mass}\%$ 以下)に制限しておくことが好ましい。

[0022] 一般に、第1～第4銅合金材は、金型鑄造等により得た大形の鑄造素材(ビレット又はインゴット等)を線状又は棒状に塑性加工(押出加工又は圧延加工、及びこれに加えて行われることのある伸線加工、引抜加工又は圧延加工等の物理的変形加工)して得られる塑性加工材として提供される。この塑性加工材は、具体的には、例えば、鑄造素材を押出加工若しくは圧延加工して得られる線状若しくは棒状の一次塑性加工材、又はこの一次塑性加工材を更に伸線加工、引抜加工若しくは圧延加工して得られる線状若しくは棒状の二次塑性加工材である。また、第5～第8銅合金材は、横型連続鑄造若しくはアップワード(アップキャスト)等により鑄造された線状若しくは棒状の鑄造加工材、又はこの鑄造加工材を更に塑性加工(伸線加工等の物理的変形加工)して得られる線状若しくは棒状の複合加工材として提供される。この複合加工材は、具体的には、例えば、鑄造加工材を伸線加工、引抜加工若しくは圧延加工して得られる。なお、これらの塑性加工材又は複合加工材を得るための塑性加工の形態としては、加工前後の線材又は棒材の径差等に応じて、(1)同種の塑性加工が複

数回繰り返される場合(例えば、伸線加工又は引抜加工が複数回繰り返される)、(2)異種の塑性加工が組み合わされる場合(例えば、押出加工された押出材を更に伸線加工する場合)又は(3)上記した(1)(2)とが組み合わされる場合(例えば、押出加工により得た押出材に、複数回の伸線加工を施す場合)がある。また、(1)～(3)の何れの場合においても、必要に応じて、塑性加工前及び／又は塑性加工後に適当な熱処理(焼鈍)が1回又は複数回施される。このような熱処理には、当該銅合金材の防汚性ないし抗菌性(殺菌性、滅菌性)を向上させるための熱処理も含まれる。

[0023] 而して、第1～第8銅合金材にあつて、Cu及びZnは、海水中での銅イオン溶出をコントロールし、養殖網等の構成材としての強度を確保して、波又は魚の接触による材料の損耗や材料同士の接触による損耗を防止するために必要とされる基本元素であり、このような効果は、Cu含有量が62mass%未満である場合には、十分に発揮されない。また、良好な耐蝕性も得られない。逆に、Cu含有量が91mass%を超える場合には、十分な耐海水性が得られず、強度、耐摩耗性の面で十分ではない。したがって、Cu及びZnによる強度、耐蝕性及び耐海水性を確保するためには、Cu含有量を62～91mass%としておく必要がある。Cu含有量は、これを具体的に決定するに当たっては、他の構成元素との配合比等を考慮する必要がある。特に、Sn、Znとの配合比にもよるが、Cu含有量の範囲の下限側及び上限側は次の点を考慮して決定しておく必要がある。すなわち、下限側は、第1に、より一層安定した耐蝕性、耐潰蝕性を確保できるように決定しておく必要があり、第2に、溶融固化時に結晶粒を微細化させるために、溶融固化時の初晶が α 相であつて且つ包晶反応にあずかることができるように決定しておく必要がある。また、上限側は、第1に、より一層の強度、耐摩耗性を確保できるように決定しておく必要があり、第2に、当該銅合金材を熱間押出加工により得る場合には、熱間変形抵抗を低くしてより細い径で押出でき、製作コストを低減できることを考慮しておく必要があり、また第3に、溶融固化時において結晶粒をより一層微細化させるために包晶反応に与ることができるように決定しておくことが必要である。これらの点から、Cu含有量は、62～91mass%としておく必要があり、63～82mass%としておくことが好ましく、64～77mass%としておくのが最適である。なお、Znは、Cu及びSnと共に、第1～第8銅合金材の合金組成(Cu-Zn-Sn系)を

構成する主元素であり、合金の溶融固化時に結晶粒を微細化させる有力な手段である包晶反応を生ぜしめ、合金の積層欠陥エネルギーを低下させて、線材製造工程における溶湯の流動性及び融点の低下を促進させると共に、当該線材の耐蝕性(特に耐潰蝕性)及び機械的強度(引張強さ、耐力、衝撃強さ、耐摩耗性及び疲労強度等)を向上させる働きがある。特に、第5～第8銅合金材にあつて、Znは、更に、溶融固化時における結晶粒の微細化を促進し、Zrの酸化損失の防止機能を発揮するものである。

- [0024] 第1～第8銅合金材にあつて、Snは主として耐蝕性(耐海水性等)を向上させるために含有される。Snは、0.01mass%以上添加することによって、耐蝕性、耐潰蝕性、耐摩耗性及び強度を向上させる効果がある。しかし、Snは4mass%を超えて添加しても、添加量に見合う効果が得られず、却つて、鑄造性の低下を招き(割れ、ひけ巣及びざく巣の発生)、熱間加工性及び冷間加工性を低下させることになる。特に、魚類用養殖網の構成材として使用される場合、Snを0.1mass%以上含有させておくことにより、養殖網構成材としての強度が向上する。また、養殖網構成材にあつては、Sn含有量の増加に従つて、耐海水性や耐潰蝕性が向上することは勿論、波等の影響による線材の損耗が効果的に防止され、魚体による擦れや線材同士の擦れ等に対する耐摩耗性も向上することになる。これは、線材表面にSnリッチな耐蝕性の皮膜が形成され、この皮膜が、魚体との接触や高速流動する海水との接触による線材の摩耗を防止するためである。さらに、Snは、包晶反応(溶融固化時における結晶粒の微細化を達成するための有効な手段)を生じる組成域を広げる役目を果たすものであり、Sn含有量が増すに従つて、実用上広範囲のCu濃度で包晶反応にあずかることができる。このような点をも考慮すれば、Sn含有量は0.6mass%以上としておくことが好ましく、0.8mass%以上としておくのが最適である。一方、Snを4mass%を超えて含有させておくと、Cu、Znとの配合割合にもよるが、母相(α 相)よりSn濃度の高い硬質相である γ 相または δ 相が10%(面積率)を超えて顕著に生成することにより伸線時に破断し易くなる上、 γ 相の選択腐蝕が生じて、耐海水性を却つて低下させる虞れがある。また、網に強い繰返し応力が加えられた場合、網が疲労破壊する虞れもある。このようにCu、Znとの配合割合にもよるが、Sn濃度が高すぎると、Snの

偏析が著しくなって、熱間での延性が乏しくなり、また、冷間での加工性の低下及び延性の低下を招来し、更にはSn添加量増大に伴う凝固温度範囲が広がることになり、その結果、鑄造性の低下を引き起こすことになる。これらの点を考慮すれば、 γ 相及び δ 相の含有量を適正にするためにも、Sn含有量は0.01~4mass%としておく必要があり、0.1~3mass%としておくことが好ましく、0.6~3mass%としておくことがより好ましく、0.8~2.5mass%としておくのが最適である。 γ 相及び δ 相が上記した範囲で生成してSnの固溶が可及的に行われるためには、CuとSnとの間の含有量式 $Y9=0.06[Cu]-[Sn]$ の値が $Y9=1\sim4.5$ (好ましくは $Y9=1.5\sim4.2$ 、より好ましくは $Y9=2\sim3.8$ 、最適には $Y9=2.5\sim3.5$)となるように合金組成を調整しておくことが好ましい。

- [0025] 第5~第8銅合金材にあつて、Zr及びPは銅合金結晶粒の微細化、特に溶融固化時の結晶粒の微細化を図ることを目的として含有される。Zr及びPは、単独では、他の一般的な添加元素と同様、銅合金結晶粒の微細化を僅かに図ることができるにすぎないが、共存状態で極めて有効な結晶粒の微細化機能を発揮するものである。このような結晶粒の微細化機能は、Zrについては0.0008mass%以上で発揮され、0.002mass%以上で顕著に発揮され、0.004mass%以上でより顕著に発揮され、0.006mass%以上で極めて顕著に発揮されることになり、Pについては0.01mass%以上で発揮され、0.02mass%以上で顕著に発揮され、0.025mass%以上でより顕著に発揮され、0.035mass%以上で極めて顕著に発揮されることになる。一方、Zr添加量が0.045mass%に達し、またP添加量が0.25mass%に達すると、他の構成元素の種類、含有量に拘わらず、Zr及びPの共添による結晶粒の微細化機能は完全に飽和することになる。したがって、かかる機能を効果的に発揮させるに必要なZr及びPの添加量は、Zrについては0.045mass%以下であり、Pについては0.25mass%以下である。なお、Zr及びPは、それらの添加量が上記した範囲で設定される微量であれば、他の構成元素によって発揮される合金特性を阻害することがなく、寧ろ、結晶粒の微細化により、偏析するSn濃度の高い部分を連続したものでなくマトリックス内に均一に分布させることができ、その結果、鑄造割れを防止しマイクロポロシティの少ない健全な鑄造物を得ることができ、更に鑄造後に行う冷間伸線や冷間抽

線の加工性能を向上させることができ、当該合金の特性を更に向上させることができる。すなわち、Zr及びPを微量添加しておくことにより、Zr及びPを除いて同一構成元素からなるCu-Zn-Sn系銅合金(例えば、第5銅合金材に対する第1銅合金材の構成合金、第6銅合金材に対する第2銅合金材の構成合金、第7銅合金材に対する第3銅合金材の構成合金又は第8銅合金材に対する第4銅合金材の構成合金)を、これが有する合金特性と同等又はそれ以上の合金特性を確保しつつ結晶粒が微細化されたものに改質することができるのである。

[0026] ところで、Zrは非常に酸素との親和力が強いものであるため、大気中で溶融させる場合やスクラップ材(廃棄された養殖網等)を原料として使用する場合には、Zrの酸化物、硫化物となり易く、Zrを過剰に添加すると、溶湯の粘性が高められて、鑄造中に酸化物、硫化物の巻き込み等による鑄造欠陥を生じ、ブローホールやマイクロポロシティが発生し易くなる。これを避けるために真空や完全な不活性ガス雰囲気中で溶解、鑄造させることも考えられるが、このようにすると、汎用性がなくなり、Zrを専ら微細化元素として添加する銅合金において大幅なコストアップとなる。かかる点を考慮すると、酸化物、硫化物としての形態をなさないZrの添加量を0.029mass%以下としておくことが好ましく、0.024mass%以下としておくことがより好ましく、0.019mass%以下としておくことが最適である。また、Zr量をこのような範囲としておく、第5～第8銅合金材を再利用材として大気中で溶解しても、Zrの酸化物や硫化物の生成が減少し、再び微細結晶粒で構成された健全な当該銅合金材を得ることができる。

[0027] これらの点から、Zr添加量は、0.0008～0.045mass%としておくことが必要であり、0.002～0.029mass%としておくことが好ましく、0.004～0.024mass%としておくことがより好ましく、0.006～0.019mass%としておくのが最適である。

[0028] 第5～第8銅合金材にあって、Pは、上述した如くZrとの共添により結晶粒の微細化機能を発揮させるために含有されるものであるが、耐海水性、耐蝕性、鑄造性、冷間、熱間での延性にも影響を与えるものである。したがって、Zrとの共添による結晶粒の微細化機能に加えて、耐海水性、耐蝕性、鑄造性、冷間、熱間での延性に影響を与える影響を考慮すると、P添加量は0.01～0.25mass%としておくことが必要であり、0.02～0.018mass%としておくことが好ましく、0.025～0.15mass%として

おくことがより好ましく、0.035～0.12mass%としておくのが最適である。

[0029] また、本発明は、第5～第8銅合金材を製造するに当たって、鑄造工程においては、Zrを、これを含有する銅合金物の形態で、鑄込み直前に添加させることにより、鑄造に際して酸化物及び／又は硫化物の形態でZrが添加されないようにすることを特徴とする銅合金材の製造方法を提案する。すなわち、第5～第8銅合金材を製造するに当たって使用する鑄造素材の鑄造工程においては、Zrを粒状物又は薄板状物の形状とした中間合金物(銅合金物)の形態で鑄込み直前に添加させることにより、鑄造に際して酸化物及び硫化物の形態をなさないZrが添加されるように配慮することが好ましい。Zrは、上述した如く酸化し易いものであるから、鑄造に際しては鑄込み直前に添加した方がよい場合があるが、この場合、Zrの融点は当該銅合金の融点より800～1000℃高いため、粒状物(粒径:2～50mm程度)又は薄板状物(厚み:1～10mm程度)とした中間合金物であって当該銅合金の融点に近く且つ必要成分を多く含んだ低融点合金物(例えば、0.5～65mass%のZrを含有するCu-Zr合金若しくはCu-Zn-Zr合金又はこれらの合金をベースとして更にP、Mg、Al、Sn、Mn及びBから選択した1種以上の元素(各元素の含有量:0.1～5mass%)を含有させた合金)の形態で使用する事が好ましい。特に、融点を下げて溶解を容易ならしめると共にZrの酸化によるロスを防止するためには、0.2～35mass%のZrと15～50mass%のZnを含有するCu-Zn-Zr合金(より好ましくは1～15mass%のZrと25～45mass%のZnを含有するCu-Zn-Zr合金)をベースとした合金物の形態で使用する事が好ましい。Zrは、これと共に添させるPとの配合割合にもよるが、銅合金の本質的特性である電気・熱伝導性を阻害する元素であるが、酸化物、硫化物としての形態をなさないZr量が0.045mass%以下であると(特に0.019mass%以下であると)、Zrの添加による電気・熱伝導性の低下を殆ど招くことなく、仮に電気・熱伝導性が低下したとしても、その低下率はZrを添加しない場合に比して極く僅かで済む。

[0030] 第5～第8銅合金材にあつては、Snも、単独では微細化効果に与える影響は少ないが、Zr及びPの存在下では顕著な微細化機能を発揮する。Snは機械的性質(強度等)、耐蝕性、耐摩耗性を向上させるものであり、更に、デンドライトアームを分断さ

せ、包晶反応にあずかるCu又はZnの組成領域を広げてより効果的な包晶反応を遂行させる機能を有し、その結果、結晶粒の粒状化及び微細化をより効果的に実現させるものであるが、これらの機能はZr(及びP)の存在下で特に顕著に発揮される。また、Sn添加によって生成する γ 相は溶融固化後における結晶粒の成長を抑制し、結晶粒の微細化に寄与する。 γ 相はSn濃度が高い部分が変化したものであるが、溶融固化段階でSn濃度の高い部分は均一且つ微細に分散しているので、生成する γ 相も微細に分散し、固化後の高温域での α 結晶粒の粒成長を抑制する。さらに γ 相が微細に分散しているので、耐蝕性、耐摩耗性もよい。したがって、第5～第8銅合金材にあって、Zr及びPの共添による結晶粒の微細化機能が効果的に発揮されるためには、Zr及びPの含有量相互の関係及びこれらとSnの含有量との関係を考慮して、Zr及びPの含有量を決定しておくことが好ましく、これら相互の含有量比 $Z1(=[P]/[Zr])$ 、 $Z2(=[Sn]/[Zr])$ 及び $Z3(=[Sn]/[P])$ が上述した範囲となるようにしておくことが好ましい。特に、ZrとPとの共添割合である含有量比 $Z1$ は結晶粒の微細化を図る上で重要な要素であり、この含有量比 $Z1$ が上述した範囲($Z1=0.5\sim 150$)にあれば、溶融固化時の結晶核生成が結晶成長を大きく上回ることとなり、その結果、溶融固化物であっても熱間加工材或いは再結晶材と同等の結晶粒微細化を図ることができる。特に、ZrとPとの共添効果による結晶粒の微細化度は、その含有量比を $Z1=0.8\sim 50$ としておくことでより大きくなり、 $Z1=1.5\sim 15$ としておくことで更に大きくなり、 $Z1=2.0\sim 12$ としておくことで極めて大きくなる。

- [0031] 第2及び第4銅合金材において含有される $X1$ (As、Sb、Mg及びPから選択される1種以上の元素)又は第6及び第8銅合金材において含有される $X3$ (As、Sb及びMgから選択される1種以上の元素)は、主として、耐蝕性(特に、耐脱亜鉛腐蝕性)を向上させるために添加される。Sb又はAsは、各々、0.02mass%以上添加することによって、耐海水性ないし耐蝕性を向上させるが、かかる耐蝕性向上効果が顕著に発揮されるためには、0.03mass%以上添加させておくことが好ましい。一方、Sb又はAsの添加量が0.25mass%を超えても、その添加量に見合う効果が得られず、材料の延性(伸線加工の良好性)を却って低下させることになる。したがって、延性低下をも考慮して、Sb及びAsの添加量は各々0.25mass%以下としておくことが必要で

あり、更には熱間、冷間加工性をも考慮すれば、0.12mass%以下としておくことが好ましい。したがって、As及びSbの各添加量は、0.02～0.25mass%としておくことが必要であり、0.03～0.12mass%としておくことが好ましい。

- [0032] また、銅合金原料の一部としてスクラップ材(廃棄伝熱管等)が使用されることが多く、かかるスクラップ材にはS成分(硫黄成分)が含まれていることが多いが、X1又はX3として選択されるMgは、上記した耐蝕性向上機能に加えて、このようなS成分を含有するスクラップ材を合金原料として使用する場合にも casting 時の湯流れ性を向上させる機能を有する。また、Mgは、S成分をより無害なMgSの形態で除去することができ、このMgSはそれが仮に合金に残留したとしても耐蝕性に有害な形態でなく、原料にS成分が含まれていることに起因する耐蝕性低下を効果的に防止できる。また、原料にS成分が含まれていると、Sが結晶粒界に存在し易く粒界腐蝕を生じる虞れがあるが、Mg添加により粒界腐蝕を効果的に防止することができる。このような機能が発揮されるためには、Mg添加量を0.001～0.2mass%としておくことが必要であり、0.002～0.15mass%としておくことが好ましく、0.005～0.1mass%としておくことがより好ましい。なお、第6及び第8銅合金材にあつては、溶湯のS濃度が高くなって、ZrがSによって消費される虞れがあるが、Zr装入前に、溶湯に0.001mass%以上のMgを含有させておくと、溶湯中のS成分がMgSの形で除去され或いは固定されることから、かかる問題を生じない。ただし、Mgを0.2mass%を超えて過剰に添加すると、Zrと同様に酸化して、溶融の粘性が高められ、酸化物の巻き込み等による casting 欠陥を生じる虞れがある。したがって、X3としてMgが選択される場合にあつては、その添加量をこれらの点をも考慮して上記した範囲としている。

- [0033] X1として選択されるPは、耐海水性の向上に寄与し、溶湯の湯流れ性を向上させるが、かかる機能は、0.01mass%以上で発揮され、0.018mass%以上で顕著に発揮され、0.15mass%以上でより顕著に発揮され、0.12mass%以上で極めて顕著に発揮される。一方、Pの過剰な添加は冷間及び熱間での延性と casting 性に悪影響を及ぼす虞れがあり、この点を考慮すると、P添加量は0.25mass%以下としておく必要があり、0.18mass%以下としておくことが好ましく、0.15mass%以下としておくことがより好ましく、0.12mass%以下としておくのが最適である。したがって、X1と

して選択されるPの含有量は、第5～第8銅合金材において必須元素として添加されるPと同様に、0.01～0.25mass%としておくことが必要であり、0.02～0.018mass%としておくことが好ましく、0.025～0.15mass%としておくことがより好ましく、0.035～0.12mass%としておくのが最適である。

- [0034] 第3及び第4銅合金材又は第7及び第8銅合金材にあつては、主として、強度向上、湯流れ性向上、高速流速下での耐潰蝕性の向上及び耐摩耗性の向上を図るために、Al、Si、Mn及びNiから選択された1種以上の元素X2又はX4が含有される。特に、海水用網状構造物(魚類用養殖網等)を構成する線材又は棒材として当該銅合金材を使用する場合においては、X2又はX4を添加しておくことにより、過酷な条件(養殖網が波による影響の強い沖に設置される場合や養殖網との接触による衝撃が大きなブリやマグロ等の大型高速回遊魚を養殖する場合等)での当該線材又は棒材の損耗防止を効果的に図ることができる。例えば、多数本の線材を金網構造に編組してなる海水用網状構造物(特に、魚類用の養殖網)にあつては、高速で流れる海水や波によって或いは養殖魚の接触、衝突によって線材が激しく摩耗し虞れ或いは線材同士が激しく擦れ合つて急激な線材損耗が生じる虞れがある。しかし、Al又はSiは線材表面に強固なAl-Sn又はSi-Snの耐蝕性皮膜を形成することから、この皮膜によって線材の耐摩耗性が向上して、上記線材損耗が可及的に防止されることになる。また、MnもSnとの間で耐蝕性皮膜を生成する効果があるが、Mnについては、Siとの間で金属間化合物を形成することにより線材の耐摩耗性を向上させることができ、主として、この金属間化合物の形成機能により上記線材損耗を防止する。さらに、X2は、このような耐摩耗性向上機能に加えて、鑄造時の湯流れ性を向上させる機能をも有する。これらのX2による機能が発揮されるためには、Al又はSiについては0.02mass%以上の添加が必要であり(Alについては0.05mass%以上であることが好ましく、0.1mass%以上であることがより好ましく、またSiについては0.1mass%以上であることが好ましい)、またMnについては0.05mass%以上(好ましくは0.2mass%以上)の添加が必要である。しかし、Mn、Alは1.5mass%を超えて添加すると、延性が低下して伸線加工を良好に行ない得ないし、特に、養殖網等を上記した過酷な条件で使用する場合、網構成材が繰り返し曲げ等により亀裂、破壊される虞

れがある。したがって、このような延性の低下及び繰返し曲げ等による亀裂、破壊を効果的に防止するためには、添加量をSiについては1.9mass%以下とし、Al及びMnについては1.5mass%以下(Alについては1.2mass%以下であることが好ましく、1mass%以下であることがより好ましく、またSi、Mnについては1mass%以下であることが好ましい)としておくことが必要である。なお、X2又はX4としてAlを選択する場合には、適当な熱処理(焼鈍)を施すことによって、銅合金材表面に緻密な酸化皮膜を形成させて、耐久性の更なる向上を図ることができる。この場合、Al添加量は0.1~1mass%としておくのが好ましく、熱処理を低温且つ長時間の条件で行なうのがよい。具体的には、400~470℃、30分~8時間の条件で熱処理することが好ましい。Niの添加量は、耐蝕性を向上させるためには0.005mass%以上としておく必要がある。熱間加工性への影響等を考慮すれば、また第7及び第8銅合金材にあって結晶粒の微細化に有用なZr及びPがNiによって消費される(結晶粒の微細化作用を阻害する)不都合があることも考慮すれば、0.5mass%以下(好ましくは0.1mass%以下)としておくことが好ましい。

- [0035] 第1~第8銅合金材にあっては、海水に浸漬又は接触する海水用網状構造物(魚類用養殖網等)の構成材として好適に使用できるための特性(耐海水性、耐摩耗性、延性及び強度等)を確保するために、上記した合金組成をなすと共に、 α 相、 γ 相及び δ 相の合計含有量が面積率で95~100%(好ましくは98~100%、より好ましくは99.5~100%)である相組織をなすものであることが必要である。ところで、 γ 相及び δ 相が過剰であると、伸線時に破断し易くなり、特に γ 相の選択腐蝕が生じて耐海水性が低下する。また、 γ 相は耐摩耗性及び耐潰蝕性を向上させるものであり、また δ 相は耐潰蝕性を向上させるものではあるが、 γ 相及び δ 相の存在は、その一方で、延性を低下させる阻害原因となる。したがって、伸線加工時の破断や耐海水性の低下を生じさせることなく強度、耐摩耗性及び延性をバランスよく有するためには、上記した相組織であって、 γ 相及び δ 相の合計含有量は面積率で0~10%(好ましくは0~5%、より好ましくは0~3%)に制限しておくことが好ましい。また、第1~第8銅合金材を得るための塑性加工方法によっては、 γ 相及び δ 相を含まず α 相が95~100%(好ましくは98~100%、より好ましくは99.5~100%)

を占める相組織(例えば、 α 単相又は $\alpha + \beta$ 相)であることが好ましい。また、 γ 相を含有する場合にあって、 γ 相による選択腐蝕と延性の低下を最小限にするためには、 γ 相を分断(好ましくは、長辺の長さが0.2mm以下の楕円形状化)を図ることが好ましい。また、連続した β 相は耐海水性を低下させることから、耐海水性を考慮すれば β 相は生成させないのがよいが、 β 相の生成は、その一方で、熱間加工性(特に、押出加工性)を向上させる。これらの点から、 β 相の含有量(面積率)は5%以下(好ましくは2%以下、より好ましくは0.5%以下)であることが好ましく、特に耐海水性を重視する上では β 相はこれを含有させないことが好ましい。第1～第8銅合金材が γ 相及び／又は β 相を含有する相組織をなすものである場合には、当該銅合金材に適当な熱処理を施す(例えば、450～600℃及び0.5～8時間の条件で焼鈍することにより、含有する γ 相及び β 相を分断、球状化させておくことが好ましい。このように γ 相及び β 相を分断、球状化させておくことにより、 γ 相及び β 相の生成による問題を可及的に排除することができる。例えば、 γ 相がこのように分断、球状化されておれば、 γ 相の生成による延性の低下が少なくなり、耐摩耗性も向上する。上記した熱処理としては、例えば、当該銅合金材又はこれを得る過程での中間加工材を均質化焼鈍(450～600℃で熱処理した上、450℃まで炉冷する)を行なうこと、更には、これに加えて400～470℃で仕上焼鈍を行なうことが好ましい。なお、Zr及びPの共添により結晶粒が微細化されると、必然的に γ 相が分断球状化することはいうまでもなく、更に γ 相を均一に分布させることができる。

- [0036] 第1～第8銅合金材にあって、上記したような相組織をなすためにはSnの含有量をCu及びZnの含有量との関係において調整しておく必要があり、具体的には、上記含有量式の値Y1～Y8が夫々62～90(好ましくは62.5～81、より好ましくは63～76、最適には64～74)となるように、各構成元素の含有量を決定しておくことが必要である。Y1～Y8の下限值側は、主要元素であるCu、Sn及びZnの含有量関係において、より優れた耐海水性、耐潰蝕性(耐エロージョンコロージョン性)及び耐摩耗性を確保するために、上記した如く設定される。一方、 γ 相及び／又は δ 相に起因する冷間での引抜性、伸び、耐蝕性及び鑄造性を考慮すると、Y1～Y8の上限値側も制限しておく必要があり、上記した如く設定しておく必要がある。これらの諸特性を確

保する上においては、Sn濃度はCu濃度に応じて変化することになる。なお、第5～第8銅合金材においてはZr及びPを専ら結晶粒微細化のために添加しているが、このような結晶粒の微細化目的のための元素を添加しない第1～第4銅合金材にあつては、これらを熱間押出加工により線材又は小径棒材を得る場合、コスト上の問題から押出時における変形抵抗の低減を図ることが好ましく、かかる変形抵抗の可及的な低減を図るためには、Cu含有量を63.5～68mass% (好ましくは64～67mass%) とすることを条件として、含有量式の値Y1～Y8が上記した値となるように合金組成を決定しておくことが好ましい。

- [0037] 第5～第8銅合金材は、Zr及びPを添加させることにより結晶粒の微細化を実現し、溶融固化時における平均結晶粒径を0.2mm以下 (好ましくは0.1mm以下、最適には0.06mm以下) としておくことにより、線状又は棒状の鑄造加工材のアップワード (アップキャスト) 等の連続鑄造による提供及びその実用を可能とし、線状又は棒状の塑性加工材又は複合加工材を得るに必要な塑性加工工程数を減少させて製造コストの大幅な低減を実現するものである。すなわち、結晶粒が微細化していない場合、鑄物特有のデンドライト組織の解消、Snの偏析の解消や γ 相の分断球状化等を図るために複数回の熱処理 (均質化焼鈍を含む) が必要となり、また結晶粒が粗大化しているために表面状態が悪く、Snの偏析と相俟って、線材又は棒材を得るための塑性加工 (伸線加工や引抜加工等) 時においてクラックが生じ易く、最終の塑性加工材を得るに必要な塑性加工工程数が大幅に増加する。しかし、結晶粒が上記した如く微細化されている場合には、偏析もミクロ的なものにすぎないから、均質化焼鈍を行なう必要がなく、第5～第8銅合金材である塑性加工材 (特に、線材又は小径の棒材) を得るための塑性加工工程数及び熱処理回数を大幅に減少させることができる。例えば、鑄造素材又は鑄造加工材に1回の伸線加工又は引抜加工 (調質を揃えるための仕上伸線加工を含めても2回の伸線加工) と1回の熱処理 (焼鈍) とを施すことによって、養殖網等の構成材として好適する高品質の第5～第8銅合金材を得ることができる。例えば、伸線加工により線材を得る場合においては、結晶粒の微細化によって材料の延性が向上するため或いは銅合金材表面の凹凸も少なくなるため、伸線加工時に破断することがなく、また銅合金材表面に面削加工 (ヒーリング加工等) を施す必

要がある場合にもその削り代が僅かで済む。さらに、 γ 相及び δ 相が析出する場合にも、それらは結晶粒界に存在するため、結晶粒が微小であればある程、それらの相長さは短くなるから、 γ 相及び δ 相を分断するための格別の処理工程は必要としないか或いは必要とするとしてもその処理工程を最小限とすることができる。このように、製造に必要な工程数を大幅に削減して、製造コストを可及的に低減させることができる。なお、言うまでもないが、偏析が解消されない線材又は棒材は、耐蝕性や機械的性質等の諸特性において当然に満足するものではない。

[0038] ところで、第5～第8銅合金材にあつては、上記した如く、結晶粒の微細化が図られるために、偏析等の要因となるSnの多量添加や熱間変形抵抗の増加による押出加工性の低下原因となるCuの高濃度化をこれらの問題を生じることなく実現することができる。すなわち、Snを1～1.5mass%以上に多量添加させると、耐蝕性等の大幅な向上が期待されるが、その一方で、Snの著しい偏析が生じて、溶融固化時の割れ、ひけ巣、ブローホールやマイクロポロシティを引き起こし易く、更には熱間加工において割れが生じ易くなる。しかし、溶融固化時に結晶粒が微細化されているときには、このような問題が生じず、Snの多量添加による耐海水性等の更なる向上を図ることが可能となる。また、Cu濃度が高い場合(Cu含有量:68mass%以上)、熱間変形抵抗が増大して熱間加工性、特に押出加工性が顕著に低下することになる。しかし、結晶粒が微細化されておれば、Cuが高濃度であっても、このような問題が生じず、熱間加工性の低下を防止することができる。

[0039] 第5～第8銅合金材にあつて、Zr及びPの添加は、専ら、結晶粒を微細化させる目的で行われるものであり、銅合金本来の特性を何ら阻害するものではない。Zr及びPの添加による結晶粒の微細化によって、前述した如く、Zr及びPを結晶粒微細化元素として含有しない点を除いて同種組成をなす銅合金材が有する特性と同等又はそれ以上の特性が確保されることになる。溶融固化時における平均結晶粒径を上記した如く微小となすためには、上記した如く、含有量式の値Y1、Y3及びY4を考慮した合金組成及び相組織をなすようにSn等の含有量を決定しておくことに加えて、結晶粒の微細化機能元素であるZr及びP相互の含有量比Z1並びにこれらとSnとの含有量比Z2及びZ3が上記した値となるようにしておくことが好ましい。

- [0040] 本発明は、第2に、魚類の養殖を行なう上で優れた機能(防汚性及び殺菌・滅菌性等)を発揮する銅網等の実用化を図るべく、第1～第8銅合金材を構成材とする海水用網状構造物を提案する。
- [0041] すなわち、本発明の海水用網状構造物は、上記した線状又は棒状の第1～第8銅合金材により構成されたものであり、上記した線状又は棒状の塑性加工材、鋳造加工材又は複合加工材を使用して金網構造ないし格子構造に組み立てられたものである。
- [0042] 好ましい実施の形態にあつて、本発明の海水用網状構造物は、第1～第4銅合金材又は第5～第8銅合金材である線材を使用して金網構造に編組されたものであつて、多数本の線材が波形をなして並列しており且つ隣接する線材同士がそれらの屈曲部において交絡する菱形金網構造をなしている。かかる海水用網状構造物は、主として、魚類用養殖網として使用される。この養殖網にあつては、網下端部にこれに沿う環形状をなす補強枠を取り付けて、この補強枠により、網下端部の形状保持を行なうと共に下方へのテンションを付与するようにしておくことが好ましい。このような補強枠による形状保持及びテンション付与により、波等による線材の交絡部分における擦れを可及的に防止できる。このような補強枠は、網構成材(線材たる第1～第8銅合金材)と同質の銅合金からなるパイプで構成されていることが好ましい。
- [0043] また、本発明の海水用網状構造物は、線状の第1～第4銅合金材又は第5～第8銅合金材(線材)を構成材とする養殖網等の他、棒状の第1～第4銅合金材又は第5～第8銅合金材(棒材)を使用して格子構造に溶接等により組み立てられた海水取水口等としても提案される。
- [0044] なお、魚類用養殖網等の構成材として使用される線材(網線材)は、それが第1～第4銅合金材(塑性加工材)である場合には、例えば、鋳造素材(ビレット又はインゴット等)を押出して得られた押出線材(径:10～25mm)に伸線加工と焼鈍処理とを繰り返して施すことによって、3～4mm径に伸線してなるものである。この場合において、伸線加工は、押出線材と網線材との径差(伸線率)に応じて、複数回行われる。また、網線材が第5～第8銅合金材である場合、例えば、横型連続鋳造又はアップワード(アップキャスト)により鋳造された線状の鋳造素材(径:5～10mm径)を3～4mm

径に伸線加工すると共に1回又は2回の焼鈍を施して得られる。なお、横型連続鑄造又はアップワード(アップキャスト)により鑄造された鑄造加工材は、Snの偏析等が残るため、養殖網の構成材としては必ずしも好適使用されるものではないが、養殖網以外の用途においては、海水用網状構造物の構成材として好適に使用することができる。

発明の効果

- [0045] 第1～第8銅合金材は、従来公知の銅合金材に比して耐海水性及び耐久性に極めて優れるものであり、海水に浸漬又は接触する魚類用養殖網等の海水用網状構造物の構成材として使用した場合において、海水、波や養殖魚による腐蝕や損耗を可及的に防止して、当該構造物の寿命を大幅に向上させるものである。したがって、合金寿命を含めたトータルコストの面から使用できなかった分野にまで、海水用網状構造物の用途を拡大することができ、他の金属に比して優れる銅合金の特性(抗菌性、防汚性等)を有効に利用することができる。
- [0046] 特に、第5～第8銅合金材は、微量のZr及びPが含有される合金組成となすことによって、溶融固化時における結晶粒の微細化つまり鑄造組織における結晶粒の微細化をマクロ組織のみならずミクロ組織においても実現するものであり、従来公知の銅合金材に比しては勿論、Zr及びPを添加させない点を除いて構成元素を同様とする第1～第4銅合金材(被改質銅合金材)に比しても、上記した特性の更なる向上を図りうるものである。しかも、鑄造段階での結晶粒の微細化を実現するものであるから、鑄造性の大幅な向上を図ることができると共に、銅合金そのものの塑性加工性を改善するものであり、鑄造後に押出、伸線等の塑性加工を行なう場合にも、その加工を良好に行なうことができる。
- [0047] また、第1～第8銅合金材である線材を使用して編組された海水用網状構造物、特に、魚類用養殖網は、従来の銅網が有する利点を損なうことなく、その欠点である耐久性を大幅に改善したものであり、耐用年数をトータルコスト的にも実用できる程度にまで向上させることができる。したがって、第1～第8銅合金材で構成した魚類用養殖網を使用することにより、大型回遊魚を含めたあらゆる種類の魚類を健全且つ経済的に養殖することができる。特に、網構成材として第5～第8銅合金材を使用する魚

類用養殖網等にあつては、その構成材を押出加工を必要とすることなく1～2回程度の伸線加工により得ることができる(海水用網状構造物の使用条件又は用途によっては、伸線加工をも必要としない鑄造加工材として得ることができる)から、大掛かりな鑄造設備や押出加工設備を必要とせず、しかも加工工程の大幅な削減を図り得て、製造コストの大幅な低減を実現することができる。

図面の簡単な説明

[0048] [図1]本発明に係る海水用網状構造物である魚類用養殖網を使用した生簀の一例を示す正面図である。

[図2]図1のII－II線に沿う横断平面図である。

[図3]当該養殖網の要部を拡大して示す正面図である。

[図4]図1のIV－IV線に沿う横断平面図である。

符号の説明

- [0049]
- 1 支持枠
 - 2 浮子
 - 3 魚類用養殖網(海水用網状構造物)
 - 3a 周壁
 - 3b 底壁
 - 4 補強枠
 - 4a 直線状パイプ
 - 4b L形パイプ
 - 5 海面
 - 6 網線材(線材)
 - 6a 屈曲部(交絡部)

発明を実施するための最良の形態

[0050] 図1は本発明に係る海水用網状構造物である魚類用養殖網を使用した生簀の一例を示す正面図であり、図2は図1のII－II線に沿う横断平面図であり、図3は当該養殖網の一部を拡大して示す正面図であり、図4は図1のIV－IV線に沿う横断平面図である。

- [0051] この生簀は、図1に示す如く、支持枠1に複数の浮子2を取り付けると共に魚類用養殖網3を吊支させてなり、養殖網3の下端部には補強枠4が取り付けられている。
- [0052] 支持枠1は、金属製(例えば鉄製)の角材、板材、パイプ材等を方形縁縁状に組み立てた構造体である。この支持枠1は、養殖作業者が作業を行なうための足場を兼ねるものであり、その内周部には養殖網3の上端部を取り付けるための網取付部が設けられている。浮子2は発泡スチロール製のもので、支持枠1の下面部に養殖網3の上端外周面に沿う方形環状をなして取り付けられていて、支持枠1を海面5上に位置させた状態で生簀を浮遊支持させる。
- [0053] 養殖網3は、図1及び図2に示す如く、従来公知の鉄製網を製造する場合に使用する網製造機(金属網編み機)により銅合金製の網線材6を使用して編組されたものであり、上端部を支持枠1の内周部に設けた網取付部にワイヤロープ等により取り付けられた方形筒状の周壁3aとその下端部を閉塞する方形状の底壁3bとからなる。すなわち、養殖網3は、図3に示す如く、波形をなして並列する多数本の網線材6を、隣接する網線材6、6同士がそれらの屈曲部6a、6aにおいて交絡する菱形金網構造に編組してなる。網線材6としては、第1～第4銅合金材(例えば、実施例1で述べる塑性加工材A)又は第5～第8銅合金材(例えば、実施例2で述べる複合加工材B(又は鑄造加工材))が使用される。なお、養殖網3の形状(周壁3aの一辺長さや網目S(図3参照)の寸法等)は、設置場所や養殖魚の種類等の養殖条件に応じて設定される。
- [0054] 補強枠4は、図4に示す如く、4本の直線状パイプ4aを4個のL形パイプ4bで連結した方形環状構造をなしており、養殖網3の下端部に底壁3bを囲繞する状態で取り付けられている。各パイプ4a、4bは網線材6と同質の銅合金で構成されている。なお、直線状パイプ4aとL形パイプ4bとは、軸線方向に若干の相対変位を許容する状態で連結されていて、波等の影響による養殖網3の変形に追従して変形しうるように工夫されている。
- [0055] 補強枠4は、養殖網3の下端部を補強して、その形状を保持する補強材として機能する。したがって、養殖網3は、その上下端部分が支持枠1と補強枠4とで形状保持されることになり、全体として、波や大型回遊魚等によって大きく変形することがなく、適

正な形状に保持されることになる。また、補強棒4は、その自重により、養殖網3の周壁3aに下方へのテンションを付与して、養殖網3の周壁3aにおける網線材6, 6の交絡部6a, 6aにおける遊びL(図3参照)を均一で小さな寸法となるように減少させるテンション付与材(錘)としても機能する。なお、補強棒4の重量は、遊びLが0.1~10mm(好ましくは0.5~5mm)となるようなテンションを付与できる程度に設定しておくことが好ましい。

- [0056] したがって、養殖網3の交絡部6a, 6aにおける網線材6, 6同士の擦り現象は、支持棒1及び補強棒4による形状保持と補強棒4のテンション効果による遊びLの減少とによって、効果的に抑制されることになり、隣接する網線材6, 6の相対運動による損耗が可及的に防止される。なお、補強棒4は必要に応じて設けられるもので、養殖網3の使用環境や養殖魚の種類によっては設けておく必要のない場合がある。

実施例

- [0057] 実施例1として、表1に示す組成をなす線状の塑性加工材(以下「塑性加工線材A」と総称する)No. 101~No. 108、No. 201~No. 206、No. 301~No. 305及びNo. 401~No. 405を得た。なお、線材No. 101~No. 108は第1銅合金材であり、線材No. 201~No. 206は第2銅合金材であり、線材No. 301~No. 305は第3銅合金材であり、また線材No. 401~No. 405は第4銅合金材である。
- [0058] 各塑性加工線材No. 101~No. 108、No. 201~No. 206、No. 301~No. 305及びNo. 401~No. 405は、次のようにして得られたものである。すなわち、表1に示す組成をなす円柱状の鋳塊A-1を熱間押出して12mm径の丸棒材A-2を得た。このとき、Cu含有量が68mass%以上である組成をなすものについては、熱間変形抵抗が高いため、直径:60mm、長さ:100mmの円柱状鋳塊A-1を得て、これを850℃に加熱して押し出すことによって丸棒材A-2を得た。一方、Cu含有量が68mass%未満である組成をなすものについては、直径:100mm、長さ:150mmの円柱状鋳塊A-1を得て、これを800℃に加熱して押し出すことによって丸棒材A-2を得た。次に、丸棒材A-2を冷間伸線することにより9mm径の一次加工線材A-3を得た。このとき、伸線工程は2回に分けて行い、丸棒材A-2を伸線して10.2mm径の中間線材を得た上、この中間線材を更に9mm径に伸線することにより一次加工線

材A-3を得るようにした。そして、一次加工線材A-3を、550℃で1時間保持した上で冷間伸線することにより、6mm径の二次加工線材A-4を得た。さらに、二次加工線材A-4を冷間伸線することにより、4.3mm径の三次加工線材A-5を得た。そして、三次加工線材A-5を、480℃、1時間の条件で焼鈍した上で冷間伸線することにより、4mm径の塑性加工線材Aを得た。

[0059] 実施例2として、表2及び表3に示す組成をなす線状の複合加工材(以下「複合加工線材B」と総称する)No. 501～No. 528、No. 601～No. 607、No. 701～No. 708及びNo. 801～No. 805を得た。なお、線材No. 501～No. 528は第5銅合金材であり、線材No. 601～No. 607は第6銅合金材であり、線材No. 701～No. 708は第7銅合金材であり、また線材No. 801～No. 805は第8銅合金材である。

[0060] 各複合加工線材No. 501～No. 528、No. 601～No. 607、No. 701～No. 708及びNo. 801～No. 805は、次のようにして得られたものである。すなわち、溶解炉(溶製能力:60kg)に横型連続鑄造機を付設してなる鑄造装置を使用して、表2及び表3に示す組成をなす6mm径の鑄造素線B-1を低速(1m/分)で連続鑄造した。モールドは黒鉛を用いて、随時、所定の成分になるように添加元素を調整添加しながら連続で行った。次に、この鑄造素線B-1を冷間伸線することにより、4.3mm径の一次加工線材B-2を得た。このとき、伸線工程は2回に分けて行い、鑄造素線B-1を伸線して5mm径の中間線材を得た上、この中間線材を更に4.3mm径に伸線することにより一次加工線材B-2を得るようにした。そして、一次加工線材B-2を、480℃、1時間の条件で焼鈍した上で冷間伸線することにより、4mm径の複合加工線材Bを得た。

[0061] また、比較例1として、表4に示す組成をなす4mm径の線材(以下「第1比較例線材C」と総称する)No. 1001～No. 1006を、実施例1の塑性加工線材Aを得た場合と同一の製造工程により得た。これらの第1比較例線材Cは第1～第4銅合金材に対する比較例として得たものである。なお、No. 1003については、一次加工線材A-3を得る過程で大きな欠陥(割れ)が生じたため、最終的な線材Cを得ることができなかった。

[0062] また、比較例2として、表5に示す組成をなす4mm径の複合加工線材(以下「第2

比較例線材D」と総称する)No. 2001～No. 2013及びNo. 2501～No. 2505を、実施例2の複合加工線材Bを得た場合と同一の製造工程により得た。これらの第2比較例線材Dは第5～第8銅合金材に対する比較例として得たものである。線材No. 2501～No. 2505は、夫々、結晶粒微細化元素であるZr及びPを共添していない点を除いて、構成元素を線材No. 501～No. 505と同一とするものである。なお、No. 2009及びNo. 2011については一次加工線材B-2を得る過程で、またNo. 2010、No. 2012及びNo. 2502～No. 2505については鑄造素線B-1を得る過程で、夫々、大きな欠陥が生じたため、最終的に第2比較例線材Dを得ることができなかった。また、No. 2001、No. 2002、No. 2005及びNo. 2013については、一次加工線材B-2に割れを生じたものの、その程度が大きなものではなかったため、第2比較例線材Dを得ることができた。

[0063] 而して、各線材A, B, C, Dについて、機械的特性を確認するために、次のような引張試験及び曲げ試験を行った。

[0064] すなわち、引張試験では、アムスラー型万能試験機を使用して、各線材A, B, C, Dの引張強さ(N/mm^2)、伸び(%)及び疲労強度(N/mm^2)を測定した。その結果は、表6～表10に示す通りであった。なお、前述した如く最終的に線材C, Dを得ることができなかったNo. 1003、No. 2009、No. 2010、No. 2011、No. 2012及びNo. 2502～No. 2505については、当該引張試験及び以下の各試験を行っていない。

[0065] また、曲げ試験では、繰り返し変形に対する耐久性を確認するために、各線材A, B, C, Dを鉛直状態にして中間部を固定し、その上半部分を固定部において屈曲半径が6mmとなるように水平に折り曲げた上で鉛直状態に復元し、更に屈曲半径が6mmとなるように逆方向に水平に折り曲げた上で鉛直状態に復元する一連の曲げ動作(この動作を曲げ回数1とする)を繰り返し、屈曲部に亀裂が生じるまでの曲げ回数を測定した。その結果は、表6～表10に示す通りであった。

[0066] また、各線材A, B, C, Dについて、その耐蝕性ないし耐海水性を確認するために、次のような耐海水性試験I～IV及び「ISO 6509」に規定される脱亜鉛腐蝕試験を行なった。

- [0067] すなわち、耐海水性試験I～IVにおいては、各線材A, B, C, Dから採取した試料に、その軸線に直交する方向において、口径1.9mmのノズルから試験液(30℃)を11m/秒の流速で衝突させて、エロージョン・コロージョンテストを行ない、所定時間Tが経過した後の腐蝕減量(mg/cm^2)を測定した。試験液としては、耐海水性試験I及び耐海水性試験IIでは3%食塩水を、耐海水性試験IIIでは3%食塩水に $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.13g/L)を混合させた混合食塩水を、また耐海水性試験IVでは3%食塩水に平均径0.115mmのガラスビーズ(5vol%)を混合させた混合食塩水を、夫々使用した。腐蝕減量は、耐海水試験開始前における試料重量から試験液をT時間衝突させた後の試料重量との 1cm^2 当たりの差量(mg/cm^2)であり、衝突時間は、耐海水性試験I, IIIにおいては96時間とし、耐海水性試験IIにおいては960時間とし、耐海水性試験IVにおいては24時間とした。耐海水性試験I～IVの結果は、表6～表10に示す通りであった。
- [0068] また、「ISO 6509」の脱亜鉛腐蝕試験においては、各線材A, B, C, Dから採取した試料を、暴露試料表面が伸縮方向に対して直角となるようにしてフェノール樹脂に座込み、試料表面をエメリー紙により1200番まで研磨した後、これを純水中で超音波洗浄して乾燥した。かくして得られた被腐蝕試験試料を、1.0%の塩化第2銅2水和物($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)の水溶液中に浸漬し、75℃の温度条件下で24時間保持した後、水溶液中から取出して、その脱亜鉛腐蝕深さの最大値つまり最大脱亜鉛腐蝕深さ(μm)を測定した。その結果は、表6～表10に示す通りであった。
- [0069] また、各線材A, B, C, Dの相組織を確認し、 α 相、 γ 相及び δ 相の面積率(%)を画像解析により測定した。すなわち、200倍の光学顕微鏡組織を画像処理ソフト「WinROOF」で2値化することにより、各相の面積率を求めた。面積率の測定は3視野で行い、その平均値を各相の相比率とした。その結果は表1～表4に示す通りであり、上記した特性を有するためには、前述した相組織をなすことが必要であることが確認された。
- [0070] また、線材B, Dについて、その溶解固化時における平均結晶粒径(μm)を測定した。すなわち、鑄造素線B-1の切断面を硝酸でエッチングした上、そのエッチング面に出現するマクロ組織における結晶粒の平均径を7.5倍に拡大して測定した。こ

の測定は、JIS H0501の伸銅品結晶粒度試験の比較法に基づいて行ない、切断面を硝酸でエッチングした後、約0.5mm以上の結晶粒径は7.5倍に拡大して観察し、約0.1mmよりも小さな結晶粒径については、過酸化水素とアンモニア水の混合液でエッチングし、光学顕微鏡で75倍に拡大して観察した。その結果は表7、表8及び表10に示す通りであった。

[0071] 表6～表10から理解されるように、第1～第8銅合金材である線材A、Bは、比較例線材C、Dに比して、耐蝕性ないし耐海水性に優れており、引張強さ等の機械的特性及び繰返し変形に対する耐久性にも優れていることが確認された。さらに、第5～第8銅合金材は、Zr及びPの共添効果により結晶粒が顕著に微細化されており、その結果、上記した各特性が大幅に向上することが理解される。特に、Zr及びPの共添効果により結晶粒が微細化される点については、複合加工線材No. 501～No. 505とZr及びPを共添させない点を除いて構成元素を同一とする第2比較例線材No. 2501～No. 2505との平均結晶粒径を比較することによって、容易に理解される。

[0072] また、線材A、B、D、Cの伸線性を、次のような基準で判定した。線材A、Cについては、一回の伸線加工(加工率:約44%)により、前記丸棒材A-2(径:12mm)から割れのない一次加工材A-3(径:9mm)を得ることができたものを、伸線性に優れると判定し、一回の伸線加工によっては割れのない一次加工材A-3を得ることができなかったが、前記した実施例1又は比較例1の伸線工程(二回の伸線加工)において割れのない一次加工材A-3を得ることができたものを、一般的な伸線性を有するものと判定し、前記した実施例1又は比較例1の伸線工程(二回の伸線加工)において割れのない一次加工材A-3を得ることができなかったものを、伸線性に劣ると判定した。また、線材B、Dについては、一回の伸線加工(加工率:約49%)により、前記鑄造素線B-1(径:6mm)から割れのない一次加工材B-2(径:4.3mm)を得ることができたものを、伸線性に優れると判定し、一回の伸線加工によっては割れのない一次加工材B-2を得ることができなかったが、前記した実施例2又は比較例2の伸線工程(二回の伸線加工)において割れのない一次加工材B-2を得ることができたものを、一般的な伸線性を有するものと判定し、前記した実施例2又は比較例2の伸線工程(二回の伸線加工)において割れのない一次加工材B-2を得ることができな

かったものを、伸線性に劣ると判定した。その結果は、表6～表10に示す通りであった。これらの表においては、伸線性に優れると判定されたものを「○」で、一般的な伸線性を有すると判定されたものを「△」で、また伸線性に劣ると判定されたものを「×」で示した。

[0073] また、線材B、Dについて、次のような casting 判定試験により、casting の優劣を判定した。casting 判定試験においては、casting 速度を3m/分、1.8m/分及び1m/分の3段階に亘って変化させつつ、実施例2又は比較例2と同一条件により casting 素線B-1を連続 casting して、欠陥のない casting 素線B-1が得られる casting 速度の高低により casting の優劣を判定した。その結果は表7、表8及び表10に示す通りであり、これらの表においては、欠陥のない casting 素線B-1が3m/分の高速 casting で得られたものを優れた casting を有するものとして「◎」で示し、欠陥のない casting 素線B-1を高速 casting によっては得ることができなかったが1.8m/分の中速 casting で得ることができたものを良好な casting を有するものとして「○」で示し、欠陥のない casting 素線B-1を高速 casting 及び中速 casting によっては得ることができなかったが1m/分の低速 casting で得ることができたものを一般的な casting を有するものとして「△」で示し、低速 casting (1m/分)によっても欠陥のない casting 素線B-1を得ることができなかったものを casting に劣るものとして「×」で示してある。なお、casting に劣るもの(「×」で示されたもの)については、上記した casting 判定試験を行わず、実施例2及び比較例2における線材B、Dの製造過程における casting 状況から判定した。すなわち、この製造過程の casting 工程(1m/分の低速 casting)において欠陥のない casting 素線B-1を得ることができなかったものについては、casting 判定試験を行うまでもなく、casting に劣るものと判定した。

[0074] 表6～表10から理解されるように、第1～第8銅合金材である線材A、Bは、比較例線材C、Dに比して、伸線性に優れていることが確認された。さらに、第5～第8銅合金材である線材Aは、結晶粒が微細化されていることにより、伸線性は勿論、casting にも極めて優れることが確認された。

[0075] また、実施例3として、実施例1で得た塑性加工線材A及び実施例2で得た複合加工線材Bを、夫々、菱形金網構造(網目S:40mm)に編組して、1辺長さ:9m、深さ(上下方向幅):5mとした正方形筒状の養殖網3(図1～図3を参照)を得た。すなわち

、表11に示す如く、塑性加工線材No. 405を編組してなる養殖網No. 1と、複合加工線材No. 520、No. 525及びNo. 704を夫々編組してなる養殖網No. 2、No. 3及びNo. 4とを得た。

[0076] また、比較例3として、表11に示す如く、第1比較例線材No. 1004及びNo. 1005を夫々編組してなる実施例3と同一形状の養殖網No. 5及びNo. 6を得た。

[0077] そして、各養殖網No. 1～No. 6を使用して、図1に示す生簀を組み立てた。なお、各生簀(養殖網)は、各々、はまち養殖用のものとサーモン養殖用のものとを一對製作した。また、各養殖網No. 1～No. 6には、交絡部6a, 6aの遊びLが平均で約2mmとなるように、約2000kgの補強枠4(図1及び図4を参照)を取り付けた。

[0078] 而して、上記した各生簀を実際の養殖場において使用して回遊魚(はまち及びサーモン)を養殖し、養殖開始後1年経過後における養殖網No. 1～No. 6について網構成線材の最大線径減少量(mm)を測定した。線径減少量は、喫水領域(海面下10～30cmの領域)における周壁3aのコーナ部分(喫水コーナ部分)、当該喫水領域における周壁3aのコーナ部分以外の部分(喫水周壁部分)、周壁3a(喫水周壁部分より下方領域の部分)及び底壁3bにおいて、夫々、任意の10箇所(測定点)で測定し、そのうちの最大のを最大線径減少量とした。その結果は表11に示す通りであった。なお、線径減少量は、各測定点における1年経過後の線径を測定し、その測定値を元の線径値(4mm)から差し引いたものである。

[0079] 表11から明らかなように、僅かな期間(1年)であるにも拘わらず、実施例3の養殖網No. 1～No. 4では、何れの測定点においても、比較例3の養殖網No. 5及びNo. 6に比して、線径減少量が極めて少なく、養殖網の耐久性に優れていることが確認された。なお、1年経過時において各養殖網No. 1～No. 6の状態を観察したが、フジツボ等の海洋生物の付着は殆ど認められなかった。

[0080] [表1]

線材 No.	合金組成														相組織	
	構成元素 (mass%)															
	Cu	Zn	P	Sn	Al	As	Sb	Mn	Si	Ni	Mg	含有量式		面積率 (%)		
101	81.5	17.7		0.8								Y1~Y8	Y9	$\alpha + \gamma + \delta$	$\gamma + \delta$	
102	90.1	8.5		1.4								81.1	4.1	100	0	
103	66.2	32.5		1.3								89.4	4.0	100	0	
104	65.3	33.6		1.1								65.6	2.7	100	2.0	
105	66.4	32.6	0.05	1.0								64.8	2.8	99.0	1.0	
106	64.9	34.1	0.10	0.9								65.8	3.0	100	0.1	
107	65.0	33.1	0.10	1.8								64.2	3.0	100	0.5	
108	65.0	33.4	0.06	1.5								63.8	2.1	100	7.0	
201	62.6	36.5		0.8			0.08					64.1	2.4	100	4.5	
202	63.4	36.0		0.5			0.07					62.2	3.0	98.0	0.5	
203	64.3	34.4		1.2			0.08					63.1	3.3	99.5	0	
204	65.5	33.7		0.8		0.04						63.7	2.7	100	3.5	
205	65.5	33.7		0.8							0.02	65.1	3.1	100	0	
206	65.3	33.6		1.0		0.10	0.03					64.7	2.9	100	0.5	
301	66.0	31.9		1.1				0.7	0.3			65.8	2.9	100	2.0	
302	66.5	32.2		1.1					0.2			65.3	2.9	100	1.5	
303	65.5	33.4		1.0	0.2							64.7	2.9	100	1.0	
304	64.2	33.5		0.9				1.1	0.3			64.9	3.0	100	0	
305	67.4	30.7	0.05	1.2	0.7							65.4	2.8	100	1.0	
401	66.8	31.7		1.0	0.4		0.07					65.5	3.0	100	0	
402	69.1	28.4	0.04	1.0	1.4					0.05		66.0	3.1	100	0	
403	70.5	26.9		1.3		0.08	0.03		1.2			65.6	2.9	100	4.0	
404	66.8	31.7		1.0			0.06		0.4			64.9	3.0	100	0.5	
405	65.8	33.0		1.1			0.06			0.03		65.3	2.8	100	0.3	

実施例 1

実施例 1

[0081] [表2]

線材 No.	合金組成											相組織		
	構成元素 (mass%)											含有量比		
	Cu	Zn	Zr	P	Sn	不純物	Y1~Y8	Y9	Z1	Z2	Z3	面積率 (%)		
501	68.8	29.9	0.0080	0.060	1.20		68.0	2.9	7.5	150.0	20.0	$\alpha + \gamma + \delta$	$\gamma + \delta$	0.5
502	72.6	25.9	0.0090	0.070	1.40		71.7	3.0	7.8	155.6	20.0	100	0	0
503	75.8	22.1	0.0090	0.050	2.00		74.7	2.5	5.6	222.2	40.0	100	0.3	0
504	80.5	17.0	0.0150	0.080	2.40		79.1	2.4	5.3	160.0	30.0	100	0	0
505	90.2	6.2	0.0230	0.090	3.50		88.2	1.9	3.9	152.2	38.9	100	0	0
506	66.2	32.7	0.0053	0.060	1.00		65.5	3.0	11.3	188.7	16.7	100	0	0
507	66.0	32.9	0.0015	0.060	1.00		65.3	3.0	40.0	666.7	16.7	100	0.3	0
508	66.5	32.3	0.0090	0.045	1.10		65.8	2.9	5.0	122.2	24.4	100	0	0
509	66.8	32.0	0.0120	0.070	1.10		66.0	2.9	5.8	91.7	15.7	100	0	0
510	66.3	32.6	0.0270	0.060	1.00		65.6	3.0	2.2	37.0	16.7	100	0	0
511	66.3	32.6	0.0380	0.080	1.00		65.6	3.0	2.1	26.3	12.5	100	0	0
512	74.1	24.6	0.0180	0.070	1.20		73.3	3.2	3.9	66.7	17.1	100	0	0
513	63.2	36.0	0.0150	0.060	0.70		62.7	3.1	4.0	46.7	11.7	99.0	0.5	0
514	62.7	36.6	0.0160	0.060	0.80		62.2	3.2	3.8	37.5	10.0	97.5	1.0	0
515	66.0	33.9	0.0120	0.050	0.07		65.8	3.9	4.2	5.8	1.4	100	0	0
516	66.5	33.0	0.0090	0.060	0.45		66.1	3.5	6.7	50.0	7.5	100	0	0
517	66.0	33.2	0.0140	0.050	0.70		65.5	3.3	3.6	50.0	14.0	100	0	0
518	76.0	20.5	0.0090	0.050	3.40		74.2	1.2	5.6	377.8	68.0	100	4.5	0
519	68.8	29.8	0.0180	0.180	1.20		67.7	2.9	10.0	66.7	6.7	100	0.5	0
520	73.0	25.6	0.0090	0.045	1.30		72.2	3.1	5.0	144.4	28.9	100	0	0
521	73.5	24.9	0.0130	0.060	1.50		72.6	2.9	4.6	115.4	25.0	100	0.5	0
522	67.5	30.4	0.0090	0.070	2.00		66.3	2.1	7.8	222.2	28.6	100	8.0	0
523	66.5	32.0	0.0080	0.080	1.40		65.6	2.6	10.0	175.0	17.5	100	4.5	0
524	72.2	26.4	0.0150	0.070	1.20	Fe: 0.07	71.5	3.1	4.7	80.0	17.1	100	0	0

実施例 2

[0082] [表3]

線材 No.	合金組成																相組織			
	構成元素 (mass%)																			
	Cu	Zn	Zr	P	Sn	Al	As	Sb	Mn	Si	Ni	Mg	不純物	含有量式		含有量比				
525	72.0	26.7	0.015	0.070	1.2								Fe : 0.03	Y1~Y8	Y9	Z1	Z2	Z3	$\alpha + \gamma + \delta$	$\gamma + \delta$
526	71.0	27.8	0.015	0.070	1.1								Ni : 0.03	70.3	3.2	4.7	73.3	15.7	100	0
527	66.0	32.9	0.035	0.022	1.0									65.4	3.0	0.6	28.6	45.5	100	0
528	66.0	32.8	0.004	0.170	1.0									65.0	3.0	42.5	250.0	5.9	100	0
601	66.0	32.9	0.016	0.015	1.0		0.02							65.4	3.0	0.9	62.5	66.7	100	0.3
602	65.8	33.1	0.009	0.060	0.9		0.10							65.1	3.0	6.7	100.0	15.0	100	0
603	66.5	32.3	0.013	0.028	1.1		0.02							65.9	2.9	2.2	84.6	39.3	100	0
604	66.0	32.8	0.009	0.070	1.1		0.06							65.2	2.9	7.8	122.2	15.7	100	1.0
605	66.2	32.8	0.009	0.120	0.8						0.110			65.4	3.2	13.3	88.9	6.7	100	0
606	72.8	25.7	0.013	0.090	1.4		0.04							71.8	3.0	6.9	107.7	15.6	100	0
701	74.2	24.5	0.019	0.060	1.2						0.008			73.4	3.3	3.2	63.2	20.0	100	0
702	80.3	17.1	0.016	0.070	2.4	0.14								78.6	2.4	4.4	150.0	34.3	100	0.5
703	68.0	30.7	0.009	0.080	1.1				0.15					66.7	3.0	8.9	122.2	13.8	100	0
704	67.2	30.7	0.015	0.050	1.0			0.70	0.35					66.7	3.0	3.3	66.7	20.0	100	0
705	72.5	25.8	0.009	0.060	1.3	0.31								71.1	3.1	6.7	144.4	21.7	100	0
706	68.4	29.8	0.012	0.070	1.2	0.52								66.7	2.9	5.8	100.0	17.1	100	0
707	65.5	31.9	0.010	0.050	0.9			1.20	0.40					65.9	3.0	5.0	90.0	18.0	100	0.3
708	74.0	24.5	0.015	0.080	1.2			0.18	0.07					73.3	3.2	5.3	80.0	15.0	100	0
801	71.5	27.0	0.015	0.080	1.2					0.17				70.9	3.1	5.3	80.0	15.0	100	0
802	67.3	31.3	0.009	0.060	1.2	0.08		0.03						66.4	2.8	6.7	133.3	20.0	100	1.5
803	67.4	31.3	0.012	0.070	1.0	0.20	0.06							66.3	3.0	5.8	83.3	14.3	100	0
804	69.5	28.2	0.009	0.050	1.0	1.20					0.050			66.7	3.2	5.6	111.1	20.0	100	0
805	72.0	25.6	0.011	0.080	1.1		0.05	0.03		1.10				67.3	3.2	7.3	100.0	13.8	100	0
806	67.0	31.7	0.012	0.060	1.0			0.06		0.20				65.6	3.0	5.0	83.3	16.7	100	0

実施例 2

実施例 2

[0083] [表4]

線材 No.	合金組成							相組織		
	構成元素 (mass%)					含有量式		面積率 (%)		
	Cu	Zn	P	Sn	Sb	Y1~Y8	Y9	$\alpha + \gamma + \delta$	$\gamma + \delta$	
比較例 1	1001	61.4	37.6		0.900	0.06	60.9	2.8	94.0	1.0
	1002	91.8	7.2		0.900	0.08	91.3	4.6	100	0
	1003	65.5	32.0	0.05	2.500		64.1	1.4	100	12.0
	1004	79.8	20.2		0.005		79.8	4.8	100	0
	1005	65.1	34.9		0.007		65.1	3.9	100	0
	1006	65.2	34.8		0.005	0.01	65.2	3.9	100	0

[0084] [表5]

線材 No.	合金組成													相組織			
	構成元素 (mass%)								含有量式					含有量比		面積率 (%)	$\alpha + \gamma + \delta$ $\gamma + \delta$
	Cu	Zn	Zr	P	Sn	Sb	Ni	不純物	Y1~Y8	Y9	Z1	Z2	Z3				
2001	65.5	33.4	0.0004	0.060	1.000				64.8	2.9	150.0	2500.0	16.7	99.7	1.0		
2002	66.0	33.0	0.0180	0.008	1.000	0.02			65.5	3.0	0.4	55.6	125.0	99.8	0		
2003	65.7	33.1	0.0750	0.120	1.000				64.8	2.9	1.6	13.3	8.3	100	1.0		
2004	62.0	37.2	0.0160	0.060	0.700				61.5	3.0	3.8	43.8	11.7	96.0	1.0		
2005	61.2	38.0	0.0150	0.070	0.700				60.6	3.0	4.7	46.7	10.0	92.0	2.0		
2006	64.8	35.1	0.0150	0.060	0.005				64.6	3.9	4.0	0.3	0.1	100	0		
2007	91.5	5.6	0.0180	0.100	2.800				89.8	2.7	5.6	155.6	28.0	100	0		
2008	90.6	8.8	0.0150	0.060	0.500				90.2	4.9	4.0	33.3	8.3	100	0		
2009	75.8	19.8	0.0090	0.050	4.300				73.5	0.2	5.6	477.8	86.0	100	9.0		
2010	68.8	29.7	0.0180	0.280	1.200				67.4	2.9	15.6	66.7	4.3	100	1.0		
2011	68.0	29.3	0.0090	0.050	2.600				66.6	1.5	5.6	288.9	52.0	100	13.0		
2012	73.6	24.5	0.0150	0.070	1.200		0.6		73.7	3.2	4.7	80.0	17.1	100	0		
2013	70.8	27.4	0.0150	0.080	1.200			Fe : 0.55	70.8	3.0	5.3	80.0	15.0	100	0		
2501	68.8	29.9		0.060	1.200				68.0	2.9				100	0.5		
2502	72.6	25.9		0.070	1.400				71.7	3.0				100	0		
2503	75.8	22.2			2.000				74.8	2.5				100	0.1		
2504	80.5	17.0		0.080	2.400				79.1	2.4				100	0		
2505	90.2	6.2		0.090	3.500				88.2	1.9				100	0		

比較例 2

比較例 2

[0085] [表6]

線材 No.	最大腐食 深さ (μm)	腐蝕減量 (mg/cm^2)				伸縮性	引張強さ (N/mm^2)	伸び (%)	疲労強度 (N/mm^2)	曲げ回数
		I	II	III	IV					
101	20	25	140	65	310		372	17	152	>5
102	≤ 10	22	114	68	350		355	14	148	>5
103	90	27	153	85	275		457	18	168	>5
104	130	29	180	92	335		445	20	174	>5
105	≤ 10	23	108	60	246	○	436	22	170	>5
106	20	26	110	68	273		440	22	168	>5
107	150	34	189	105	335	△	479	12		2
108	40	26	118	65	256	△	468	14		3
201	170	35	202	113	348		450	15		3
202	90	28	145	79	313		437	21		5
203	40	25	118	65	275	○	456	17		4
204	≤ 10	22	95	60	230	○	431	23	174	>5
205	70	32	145	90	325		425	24	165	>5
206	≤ 10	23	103	65	220	○	439	22	165	>5
301	20	27	112	65	195		483	14		3
302	≤ 10	24	110	63	220		440	19		5
303	≤ 10	26	112	66	245		437	21	168	>5
304	30	27	128	69	160		525	14	188	3
305	≤ 10	24	102	60	210		475	19	180	>5
401	≤ 10	23	108	60	213		446	22	174	>5
402	≤ 10	23	103	62	188		505	17	185	4
403	35	26	120	70	190		508	16	185	3
404	≤ 10	27	112	68	210		453	21	165	>5
405	≤ 10	24	104	63	218		435	22	172	>5

実施例 1

[0086] [表7]

線材 No.	平均結晶 粒径 (μm)	最大腐食 深さ (μm)	腐蝕減量 (mg/cm^2)				鋳造性	伸線性	引張強さ (N/mm^2)	伸び (%)	疲労強度 (N/mm^2)	曲げ回数
			エロージョン・コロージョンテスト									
			I	II	III	IV						
501	30	≤ 10	21	98	58	205	◎	◎	445	21	177	> 5
502	25	≤ 10	19	93	55	192	◎	◎	438	22	174	> 5
503	35	≤ 10	20	95	54	194	◎	◎	431	22	170	> 5
504	65	≤ 10	20	94	58	228	◎	◎	430	20	166	> 5
505	95	≤ 10	21	89	56	277	◎	◎	418	19	155	> 5
506	50	≤ 10	24	116	66	245	◎	◎	436	23	168	> 5
507	120	≤ 10	25	123	72	266	◎	◎	418	20	153	> 5
508	30	≤ 10	24	105	61	228	◎	◎	446	23	180	> 5
509	25	≤ 10	23	101	60	215	◎	◎	438	23	178	> 5
510	50	≤ 10	24	107	62	235	◎	◎	438	22	172	> 5
511	90	≤ 10	23	108	65	233	◎	◎	435	21	170	> 5
512	30	≤ 10	23	102	62	226	◎	◎	420	24	175	> 5
513	40	120	29	161	89	328			437	22	155	5
514	55	190	34	211	115	372			440	19	153	4
515	40	≤ 10	28	169	81	392			413	25	151	> 5
516	35	≤ 10	27	139	70	301			420	25	160	> 5
517	30	≤ 10	26	115	72	278			425	23	165	> 5
518	35	30	22	99	58	183		△	448	12	167	3
519	90	≤ 10	21	98	59	196	△		435	17		4
520	35	≤ 10	19	93	55	192	◎	◎	438	22	174	> 5
521	25	≤ 10	19	89	53	182	◎	◎	428	20	180	> 5
522	30	100	29	132	81	280		△	451	11		3
523	25	40	25	111	65	213		△	462	14		3
524	120	≤ 10	22	103	65	218	◎		435	19	165	> 5

実施例 2

実施例 2

[0087] [表8]

線材 No.	平均結晶 粒径 (μm)	最大腐食 深さ (μm)	腐蝕減量 (mg/cm^2)				延性 性	引張強さ (N/mm^2)	伸び (%)	疲労強度 (N/mm^2)	曲げ回数
			エロージョン・コロージョンテスト								
			I	II	III	IV					
525	40	≤ 10	22	102	61	215	◎	442	21	170	> 5
526	35	≤ 10	21	100	59	205	◎	438	22	168	> 5
527	180	40	26	128	74	285		422	21	150	> 5
528	200	20	23	110	67	235		430	17	160	4
601	120	40	26	135	74	285	○	422	18	150	4
602	25	≤ 10	23	107	66	243		435	25	173	> 5
603	70	20	23	110	67	235	◎	443	21	163	> 5
604	30	≤ 10	24	108	62	222		442	23	175	> 5
605	25	≤ 10	24	107	69	228	◎	430	24	168	> 5
606	30	≤ 10	18	88	54	190		442	23		> 5
607	40	≤ 10	20	90	55	194		428	22		> 5
701	70	≤ 10	19	90	57	208	◎	433	21	160	> 5
702	30	≤ 10	23	102	62	200		446	22		> 5
703	35	≤ 10	24	108	66	172		485	18	185	4
704	25	≤ 10	19	88	51	172	◎	446	23	175	> 5
705	25	≤ 10	21	94	55	180	◎	455	23	185	> 5
706	40	≤ 10	24	110	67	145		478	18	190	4
707	35	≤ 10	19	104	59	198		452	20	180	> 5
708	180	≤ 10	23	108	67	230	○	438	18		5
801	30	≤ 10	23	101	58	185	◎	445	20	174	> 5
802	25	≤ 10	23	98	60	184		440	23		> 5
803	25	≤ 10	21	99	55	152		465	20		> 5
804	35	≤ 10	23	100	59	165		471	20		> 5
805	35	≤ 10	22	105	60	198		450	22		> 5

実施例 2

実施例 2

[0088] [表9]

線材 No.	最大腐食 深さ (μm)	腐蝕減量 (mg/cm^2)				伸線性	引張強さ (N/mm^2)	伸び (%)	疲労強度 (N/mm^2)	曲げ回数	
		エロージョン・コロージョンテスト									
		I	II	III	IV						
比較 例 1	1001	400	51	330	164	535	△	488	11	2	
	1002	≤10	29	205	72	445		340	16	>5	
	1003						×				
	1004	140	34	235	95	495		335	20	130	>5
	1005	250	39	258	112	500		398	22	142	>5
	1006	240	38	260	113	493		397	22	143	>5

[0089] [表10]

線材 No.	平均結晶 粒径 (μm)	最大腐食 深さ (μm)	腐蝕減量 (mg/cm^2)				延性 伸縮性	引張強さ (N/mm^2)	伸び (%)	疲労強度 (N/mm^2)	曲げ回数
			I	II	III	IV					
2001	800	90	28	145	90	345	Δ	\times	15	135	3
2002	700	90	27	153	80	320	Δ	\times	16	138	3
2003	200	≤ 10	24	110	64	240	\bigcirc	Δ	20	162	5
2004	180	380	47	325	170	498			16	150	3
2005	350	480	55	350	203	566		\times	11	148	2
2006	40	20	33	216	94	495			25	150	>5
2007	250	≤ 10	25	126	68	402			17	140	5
2008	350	≤ 10	26	168	75	456			15	133	4
2009	40						\times				
2010	150						\times				
2011	25						\times				
2012	400						\times				
2013	300	30	27	113	82	215	Δ	\times	14	160	3
2501	1000	40	24	118	92	345	Δ	Δ	12	135	3
2502	1200						\times				
2503	1300						\times				
2504	1500						\times				
2505	1500						\times				

比較例 2

[0090] [表11]

養殖網 No.	線材 No.	養殖魚	線径減少量 (mm)			
			喫水コーナー部分	喫水固壁部分	周壁	底壁
1	405	はまち	0.44	0.36	0.09	0.57
		サーモン	0.42	0.35	0.03	0.05
2	509	はまち	0.39	0.34	0.08	0.53
		サーモン	0.38	0.33	0.03	0.05
3	521	はまち	0.36	0.3	0.06	0.49
		サーモン	0.34	0.29	0.02	0.04
4	704	はまち	0.37	0.32	0.07	0.45
		サーモン	0.36	0.32	0.03	0.05
5	1004	はまち	0.8	0.62	0.25	1.35
		サーモン	0.85	0.64	0.08	0.1
6	1005	はまち	1.05	0.75	0.28	2.0
		サーモン	0.99	0.77	0.12	0.15

実施例 3

比較例 3

請求の範囲

- [1] 海水用網状構造物を構成するための線状若しくは棒状の銅合金材であつて、Cu:62～91mass%と、Sn:0.01～4mass%と、Zn:残部とからなり且つCuの含有量[Cu]mass%とSnの含有量[Sn]mass%との間に $62 \leq [\text{Cu}] - 0.5[\text{Sn}] \leq 90$ が成立する合金組成をなし、 α 相、 γ 相及び δ 相の合計含有量が面積率で95～100%である相組織をなすことを特徴とする銅合金材。
- [2] As:0.02～0.25mass%、Sb:0.02～0.25mass%、Mg:0.001～0.2mass%及びP:0.01～0.25mass%から選択された1種以上の元素X1を更に含有し且つCuの含有量[Cu]mass%とSnの含有量[Sn]mass%とPの含有量[P]mass%とX1(Pを除く)の合計含有量[X1]mass%との間に $62 \leq [\text{Cu}] - 0.5[\text{Sn}] - 3[\text{P}] - 0.5[\text{X1}] \leq 90$ が成立する合金組成をなし、 α 相、 γ 相及び δ 相の合計含有量が面積率で95～100%である相組織をなすことを特徴とする、請求項1に記載する銅合金材。
- [3] Al:0.02～1.5mass%、Mn:0.05～1.5mass%、Si:0.02～1.9mass%及びNi:0.005～0.5mass%から選択された1種以上の元素X2を更に含有し且つCuの含有量[Cu]mass%とSnの含有量[Sn]mass%とAlの含有量[Al]mass%とMnの含有量[Mn]mass%とSiの含有量[Si]mass%とNiの含有量[Ni]mass%との間に $62 \leq [\text{Cu}] - 0.5[\text{Sn}] - 3.5[\text{Si}] - 1.8[\text{Al}] + [\text{Mn}] + [\text{Ni}] \leq 90$ が成立する合金組成をなし、 α 相、 γ 相及び δ 相の合計含有量が面積率で95～100%である相組織をなすことを特徴とする、請求項1に記載する銅合金材。
- [4] Al:0.02～1.5mass%、Mn:0.05～1.5mass%、Si:0.02～1.9mass%及びNi:0.005～0.5mass%から選択された1種以上の元素X2を更に含有し且つCuの含有量[Cu]mass%とSnの含有量[Sn]mass%とPの含有量[P]mass%とX1(Pを除く)の合計含有量[X1]mass%とAlの含有量[Al]mass%とMnの含有量[Mn]mass%とSiの含有量[Si]mass%とNiの含有量[Ni]mass%との間に $62 \leq [\text{Cu}] - 0.5[\text{Sn}] - 3[\text{P}] - 0.5[\text{X1}] - 3.5[\text{Si}] - 1.8[\text{Al}] + [\text{Mn}] + [\text{Ni}] \leq 90$ が成立する合金組成をなし、 α 相、 γ 相及び δ 相の合計含有量が面積率で95～100%である相組織をなすことを特徴とする、請求項2に記載する銅合金材。

- [5] 相組織において、 γ 相及び δ 相の合計含有量が面積率で10%以下となっていることを特徴とする、請求項1、請求項2、請求項3又は請求項4に記載する銅合金材。
- [6] 合金組成において、Cuの含有量[Cu]とSnの含有量[Sn]mass%との間には、 $1 \leq 0.06[\text{Cu}] - [\text{Sn}] \leq 4.5$ が成立することを特徴とする、請求項5に記載する銅合金材。
- [7] 海水用網状構造物を構成するための線状若しくは棒状の銅合金材であって、Cu:62~91mass%と、Sn:0.01~4mass%と、Zr:0.0008~0.045mass%と、P:0.01~0.25mass%と、Zn:残部とからなり且つCuの含有量[Cu]mass%とSnの含有量[Sn]mass%とPの含有量[P]mass%との間に $62 \leq [\text{Cu}] - 0.5[\text{Sn}] - 3[\text{P}] \leq 90$ が成立する合金組成をなし、 α 相、 γ 相及び δ 相の合計含有量が面積率で95~100%である相組織をなし、熔融固化時における平均結晶粒径が0.2mm以下であることを特徴とする銅合金材。
- [8] As:0.02~0.25mass%、Sb:0.02~0.25mass%及びMg:0.001~0.2mass%から選択された1種以上の元素X3を更に含有し且つCuの含有量[Cu]mass%とSnの含有量[Sn]mass%とPの含有量[P]mass%とX3の合計含有量[X3]mass%との間に $62 \leq [\text{Cu}] - 0.5[\text{Sn}] - 3[\text{P}] - 0.5[\text{X3}] \leq 90$ が成立する合金組成をなし、 α 相、 γ 相及び δ 相の合計含有量が面積率で95~100%である相組織をなし、熔融固化時における平均結晶粒径が0.2mm以下であることを特徴とする、請求項7に記載する銅合金材。
- [9] Al:0.02~1.5mass%、Mn:0.05~1.5mass%、Si:0.02~1.9mass%及びNi:0.005~0.5mass%から選択された1種以上の元素X4を更に含有し且つCuの含有量[Cu]mass%とSnの含有量[Sn]mass%とPの含有量[P]mass%とAlの含有量[Al]mass%とMnの含有量[Mn]mass%とSiの含有量[Si]mass%とNiの含有量[Ni]mass%との間に $62 \leq [\text{Cu}] - 0.5[\text{Sn}] - 3[\text{P}] - 3.5[\text{Si}] - 1.8[\text{Al}] + [\text{Mn}] + [\text{Ni}] \leq 90$ が成立する合金組成をなし、 α 相、 γ 相及び δ 相の合計含有量が面積率で95~100%である相組織をなし、熔融固化時における平均結晶粒径が0.2mm以下であることを特徴とする、請求項7に記載する銅合金材。
- [10] Al:0.02~1.5mass%、Mn:0.05~1.5mass%、Si:0.02~1.9mass%及び

Ni:0.005~0.5mass%から選択された1種以上の元素X4を更に含有し且つCuの含有量[Cu]mass%とSnの含有量[Sn]mass%とPの含有量[P]mass%とX3の合計含有量[X3]mass%とAlの含有量[Al]mass%とMnの含有量[Mn]mass%とSiの含有量[Si]mass%とNiの含有量[Ni]mass%との間に $62 \leq [\text{Cu}] - 0.5[\text{Sn}] - 3[\text{P}] - 0.5[\text{X3}] - 3.5[\text{Si}] - 1.8[\text{Al}] + [\text{Mn}] + [\text{Ni}] \leq 90$ が成立する合金組成をなし、 α 相、 γ 相及び δ 相の合計含有量が面積率で95~100%である相組織をなし、溶融固化時における平均結晶粒径が0.2mm以下であることを特徴とする、請求項8に記載する銅合金材。

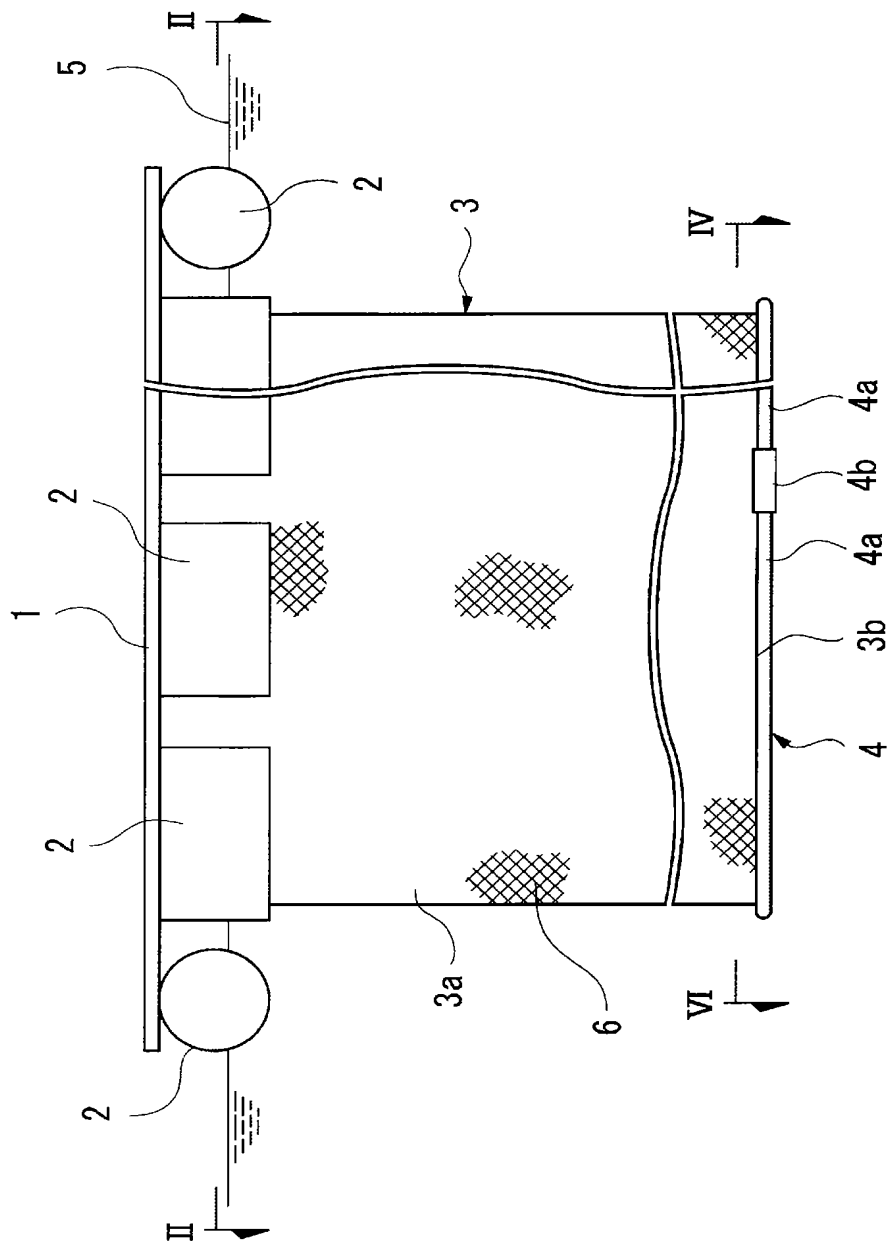
- [11] 合金組成において、Snの含有量[Sn]mass%とZrの含有量[Zr]mass%とPの含有量[P]mass%との間には、 $0.5 \leq [\text{P}] / [\text{Zr}] \leq 150$ 、 $1 \leq [\text{Sn}] / [\text{Zr}] \leq 3000$ 及び $0.2 \leq [\text{Sn}] / [\text{P}] \leq 250$ が成立することを特徴とする、請求項7、請求項8、請求項9又は請求項10に記載する銅合金材。
- [12] 相組織において、 γ 相及び δ 相の合計含有量が面積率で10%以下となっていることを特徴とする、請求項7、請求項8、請求項9、請求項10又は請求項11に記載する銅合金材。
- [13] 合金組成において、Cuの含有量[Cu]とSnの含有量[Sn]mass%との間には、 $1 \leq 0.06[\text{Cu}] - [\text{Sn}] \leq 4.5$ が成立することを特徴とする、請求項12に記載する銅合金材。
- [14] 溶融固化時における初晶が α 相であることを特徴とする、請求項7、請求項8、請求項9、請求項10、請求項11、請求項12又は請求項13に記載する銅合金材。
- [15] 溶融固化時においてデンドライト・ネットワークが分断された結晶構造をなすことを特徴とする、請求項7、請求項8、請求項9、請求項10、請求項11、請求項12、請求項13又は請求項14に記載する銅合金材。
- [16] 溶融固化時における結晶粒の二次元形態が、円形又はこれに近い非円形をなしていることを特徴とする、請求項15に記載する銅合金材。
- [17] Fe及び／又はNiが不可避不純物として含有されている場合にあつて、不可避不純物としてのFe及びNiの含有量が各々0.5mass%以下であることを特徴とする、請求項7、請求項8、請求項9、請求項10、請求項11、請求項12、請求項13、請求項14

- 、請求項15又は請求項16に記載する銅合金材。
- [18] 鑄造素材を線状又は棒状に塑性加工してなる塑性加工材であることを特徴とする、請求項1、請求項2、請求項3、請求項4、請求項5又は請求項6に記載する銅合金材。
- [19] 線状若しくは棒状に鑄造された鑄造加工材又はこれを更に線状若しくは棒状に塑性加工してなる複合加工材であることを特徴とする、請求項7、請求項8、請求項9、請求項10、請求項11、請求項12、請求項13、請求項14、請求項15又は請求項16に記載する銅合金材。
- [20] 請求項7、請求項8、請求項9、請求項10、請求項11、請求項12、請求項13、請求項14、請求項15、請求項16、請求項17又は請求項19に記載する線状又は棒状の銅合金材を製造するに当たって、鑄造工程においては、Zrを、これを含有する銅合金物の形態で、鑄込み直前に添加させることにより、鑄造に際して酸化物及び／又は硫化物の形態でZrが添加されないようにすることを特徴とする、銅合金材の製造方法。
- [21] Zrを含有する前記銅合金物が、Cu-Zr合金若しくはCu-Zn-Zr合金又はこれらの合金をベースとしてP、Mg、Al、Sn、Mn及びBから選択する1種以上の元素を更に含有させた銅合金であることを特徴とする、請求項20に記載する銅合金材の製造方法。
- [22] 請求項1、請求項2、請求項3、請求項4、請求項5、請求項6、請求項7、請求項8、請求項9、請求項10、請求項11、請求項12、請求項13、請求項14、請求項15、請求項16、請求項17、請求項18又は請求項19に記載する線状又は棒状の銅合金材を使用して金網構造ないし格子構造に組み立てられたものであることを特徴とする海水用網状構造物。
- [23] 線状の銅合金材たる線材を使用して金網構造に編組されたものであって、多数本の線材が波形をなして並列しており且つ隣接する線材同士がそれらの屈曲部において交絡する菱形金網構造をなしていることを特徴とする、請求項22に記載する海水用網状構造物。
- [24] 魚類用養殖網として使用されるものであることを特徴とする、請求項23に記載する海

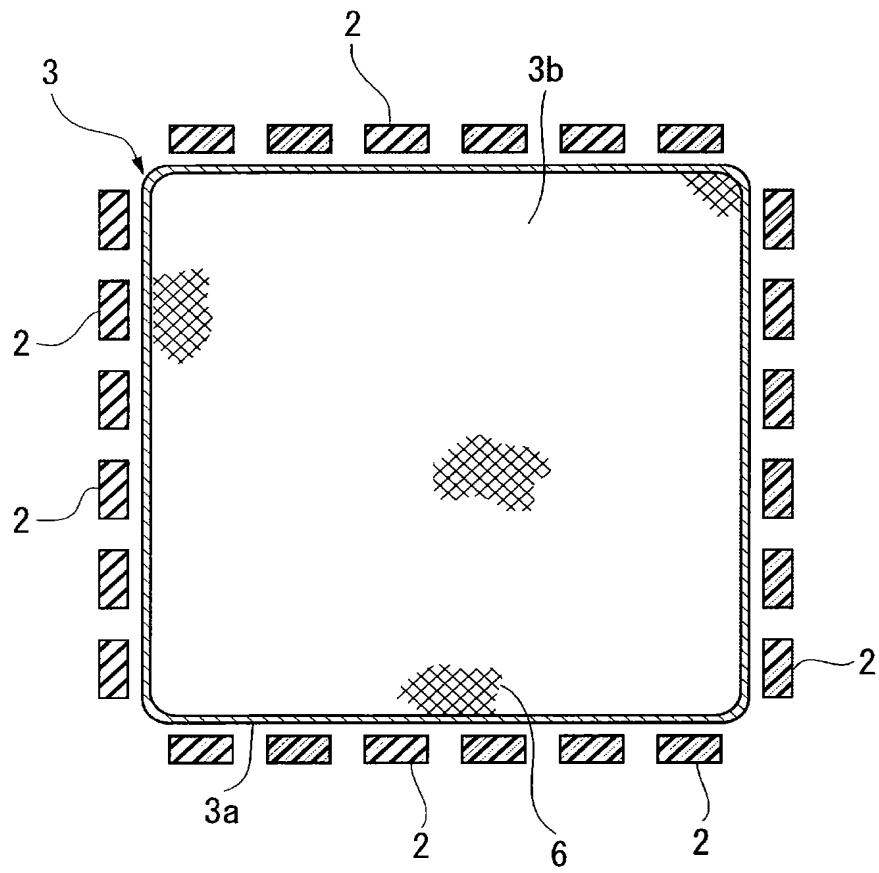
水用網状構造物。

- [25] 網下端部にこれに沿う環形状をなす補強枠を取り付けて、この補強枠により、網下端部の形状保持を行なうと共に下方へのテンションを付与するようにしたことを特徴とする、請求項24に記載する海水用網状構造物。
- [26] 補強枠が網構成材と同質の銅合金からなるパイプで構成されていることを特徴とする、請求項25に記載する海水用網状構造物。

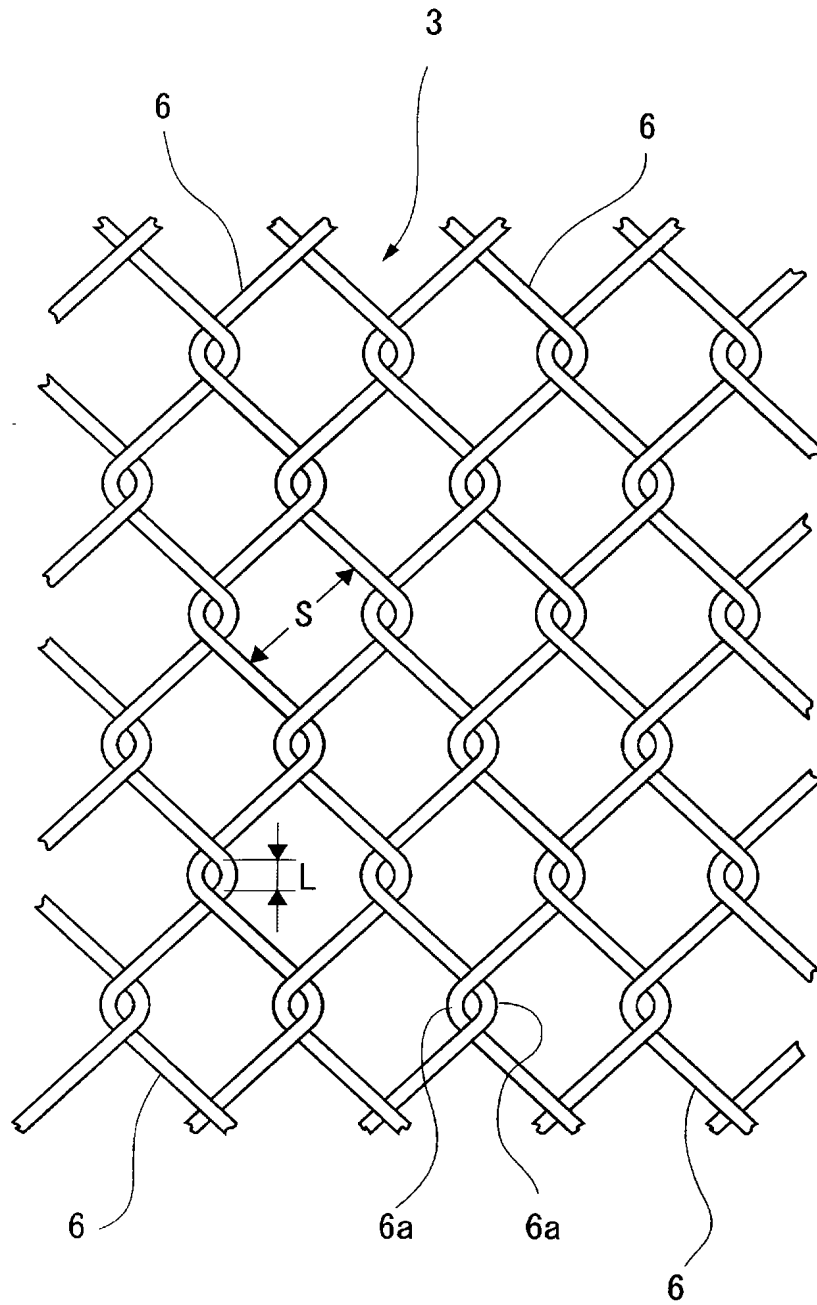
[図1]



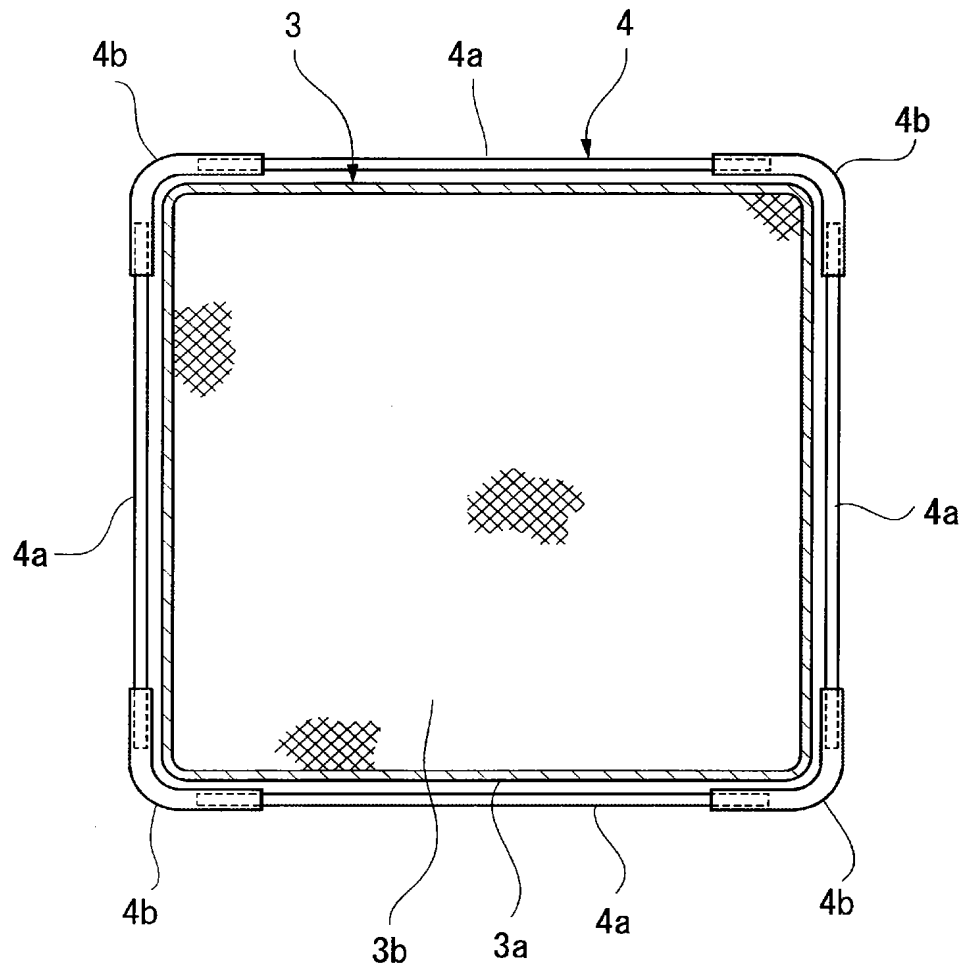
[図2]



[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/014687

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C22C9/04, 9/00, B22D1/00, 21/00, 27/20

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C22C1/00-49/14, B22D1/00, 21/00, 27/20

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	Microfilm of the specification and drawings annexed to the request of Japanese Utility Model Application No. 116926/1982 (Laid-open No. 020811/1984) (Sambo Copper Alloy Co., Ltd.), 08 February, 1984 (08.02.84), Claims; Fig. 1 (Family: none)	1-6, 18, 22, 23 7-17, 19-21, 24-26
X Y A	JP 10-152735 A (Sambo Copper Alloy Co., Ltd.), 09 June, 1998 (09.06.98), Claims; Par. No. [0045]; table 1; Fig. 1 (Family: none)	2, 4-6, 18, 22-24 25, 26 7-17, 19-21

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
30 August, 2005 (30.08.05)Date of mailing of the international search report
13 September, 2005 (13.09.05)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/014687

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 07-197150 A (Sambo Copper Alloy Co., Ltd.), 01 August, 1995 (01.08.95), Claims; Par. Nos. [0001], [0020]; table 1 (Family: none)	2,4-6,18, 22-24
X Y	JP 61-048547 A (Mitsui Mining & Smelting Co., Ltd.), 10 March, 1986 (10.03.86), Claims; table 1; [Effect of the Invention] (Family: none)	4-6,18,22-24 25,26
Y	JP 2004-113003 A (Goshi Kaisha Baba Shoten), 15 April, 2004 (15.04.04), Claims; Par. No. [0018]; Fig. 1 & CN 1484948 A	25,26
A	JP 2001-164328 A (Dowa Mining Co., Ltd.), 19 June, 2001 (19.06.01), Claims; table 1 (Family: none)	1-26

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ C22C9/04, 9/00, B22D1/00, 21/00, 27/20

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ C22C1/00-49/14, B22D1/00, 21/00, 27/20

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	日本国実用新案登録出願57-116926号(日本国実用新案登録出願公開59-020811号)の願書に添付した明細書及び図面の内容を撮影したマイクロフィルム(三宝伸銅株式会社) 1984.02.08, 実用新案登録請求の範囲, 第1図 (ファミリーなし)	1-6, 18, 22, 23 7-17, 19-21, 24-26
X Y A	JP 10-152735 A (三宝伸銅株式会社) 1998.06.09, 特許請求の範囲, 【0045】, 【表1】, 【図1】 (ファミリーなし)	2, 4-6, 18, 22-24 25, 26 7-17, 19-21

☒ C欄の続きにも文献が列举されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

30.08.2005

国際調査報告の発送日

13.9.2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

河野 一夫

電話番号 03-3581-1101 内線 3435

4K

9833

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 07-197150 A (三宝伸銅株式会社) 1995. 08. 01, 特許請求の範囲, 【0001】, 【0020】, 【表1】 (ファミリーなし)	2, 4-6, 18, 22- 24
X Y	JP 61-048547 A (三井金属鉱業株式会社) 1986. 03. 10, 特許請求の 範囲, 第1表, [発明の効果] (ファミリーなし)	4-6, 18, 22-24 25, 26
Y	JP 2004-113003 A (合資会社 馬場商店) 2004. 04. 15, 特許請求の 範囲, 【0018】, 【図1】 & CN 1484948 A	25, 26
A	JP 2001-164328 A (同和鉱業株式会社) 2001. 06. 19, 特許請求の範 囲, 【表1】 (ファミリーなし)	1-26